



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS
LÍQUIDOS DÍMEROS GÊMEOS DERIVADOS DE DIAMIDAS**

JENNIFER KUPAS RAMOS

Florianópolis
Julho/2018

Jennifer Kupas Ramos

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS
DÍMEROS GÊMEOS DERIVADOS DE DIAMIDAS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Ma. Priscila Pazini Abatti

Florianópolis
Julho/2018

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Hugo Gallardo por todo o seu apoio, orientação e confiança durante esses três anos junto do seu grupo de pesquisa. Agradecer à Priscila e ao Ratto por me ensinarem tanto. Não irei esquecer nunca de todo conhecimento que me passaram.

A todos os amigos que adquiri dentro do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Marli, Saúl, Didi, Japa, Eduard, Vinicius, Anielle, Hugo e Welisson. Obrigada pelos momentos de comunhão, pelas conversas sobre a química pura e claro, pelas cervejas!

Aos meus amados pais que não deixaram nunca de me apoiar e dar suporte. Obrigada por tudo.

Em especial aos professores Ricardo Affeldt e Eduardo Carasek por serem meus exemplos de inspiração. Obrigada por mostrarem tanta paixão pelo que fazem.

As minhas amadas amigas de longa data Natália, Gabriela e Kamila, por todo sustento, companheirismo e amor. Vocês são presentes que a vida me deu.

Aos amigos que passaram por toda essa caminhada junto comigo na maioria dos dias: Giovana, Ana Maria, Natália Gianini, Renan, Graciany, Cleiton, Heloisa e Sara. Obrigada por toda parceria.

Ao meu namorado Matheus Honorato. Obrigada por ser meu melhor amigo, por me sustentar emocionalmente e por todo companheirismo. Eu te amo muito!

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Química.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES/PROCAD, FAPESC/PRONEX e ao INCT catálise.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 Cristal Líquido	11
2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos	12
2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos e Discóticos	12
2.4 Cristais Líquidos Termotrópicos Não-Convencionais	15
2.4.1 Cristais Líquidos Dímeros Gêmeos	15
3 OBJETIVOS	19
3.1 Objetivos gerais	19
3.2 Objetivos específicos	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 Metodologia Sintética	20
4.2 Metodologia de Purificação	20
4.3 Instrumentação e Reagentes	20
4.4 Segurança em Laboratório e Tratamento de Resíduos	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Síntese dos Compostos Intermediários Ácidos Carboxílicos	23
5.1.1 Ácido 4-dodeciloibenzoico	23
5.1.2 Ácido 3,4- <i>bis</i> (dodeciloibenzoico)	24
5.1.3 Ácido 4-(4-dodeciloibenzoiloibenzoico)	26
5.2 Síntese dos Compostos finais	32
5.3 Estudos das Propriedades Térmicas e Líquido-cristalinas	35
6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	45
6.1 Conclusão	45
6.2 Perspectivas	45
7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
7.1 Compostos intermediários	46
7.2 Compostos finais	49
8 REFERÊNCIAS	57
Anexos	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do arranjo das moléculas em diferentes fases, apresentando mesofases do tipo esméticas e nemática ²	11
Figura 2: Estruturas de um CL calamítico (i) e discótico (ii) juntamente de suas respectivas anisometrias em forma de bastão ($a \gg b, c$) e disco ($b \ll a, c$)	13
Figura 3: Representação dos arranjos moleculares das mesofases discóticas mais comumente encontradas. Colunar retangular (Col_r); Colunar hexagonal (Col_h); Nemático Discótico (N_D)	14
Figura 4: Estrutura molecular de exemplos dos cristais líquidos não-convencionais. a) forma de V; b) bastão de hockey; c) dímeros gêmeos; d) metalomesógenos	15
Figura 5: Estrutura molecular de um bimesógeno capaz de formar mesofases do tipo SmA e N.....	16
Figura 6: Representação espacial dos mesógenos dímeros gêmeos, onde para a a unidade central é par e para b ímpar	16
Figura 7: Representação ilustrativa para as mesofases esméticas formadas pelos dímeros gêmeos.....	17
Figura 8: Representação dos ângulos de curvatura das moléculas de unidade central ímpar variando os grupos conectores, onde utilizado em a éster, b metileno e c éter	18
Figura 9: Estrutura molecular das aminas precursoras utilizadas para as moléculas-alvo.....	23
Figura 10: Expansão dos espectros de IV para os compostos 9 e 10 demonstrando as bandas apresentadas nos diferentes intermediários	28
Figura 11: Espectro de RMN- ¹ H dos compostos 9 e 10 demonstrando os diferentes sinais apresentados pelos intermediários	29

Figura 12: Espectro de RMN- ¹ H dos compostos 12 e 7c realizado em solução de CDCl ₃	31
Figura 13: Representação das moléculas-alvo derivadas das aminas precursoras 1,4-diaminobenzeno (1), piperazina (2), etilenodiamina (3) e 1,9-diaminonano (4).....	32
Figura 14: Expansão dos espectros dos compostos 13 , 14a , 15a e 16a demonstrando os deslocamentos químicos que ocorrem devido a mudança da unidade central.....	34
Figura 15: Temperaturas de transição dos compostos obtidos	36
Figura 16: Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP para o composto 13 (20x) obtidas no ciclo de resfriamento da amostra: a) textura <i>bâtonnets</i> a 265,5 °C; b) cristalização em 265 °C; c) outra região da amostra a 266 °C apresentando textura do tipo <i>schlieren</i> ; d) textura <i>schlieren</i> a 270 °C em outra região da amostra	38
Figura 17: Termograma de DSC para o composto 13 a 10 °C/min	39
Figura 18: Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP para o composto 14c (10x) obtidas no ciclo de resfriamento a uma taxa de 10 °C/min: a) textura <i>schlieren</i> a 168,8 °C; b) cristalização em 159,0 °C.....	39
Figura 19: Termograma de DSC para o composto 14c a 10 °C/min	40
Figura 20: Difratoograma do composto 14c a 180 °C, temperatura da mesofase. A região ampliada é correspondente ao pico d ₀₀₃	41
Figura 21: Representação da relação trigonométrica utilizada para a obtenção do ângulo teórico.....	42
Figura 22: Fotomicrografias para o composto 14c alinhado planarmente (10x) em 166 °C apresentando textura <i>fan-shaped</i> com polarizadores em -30° e +30°	43
Figura 23: Representação da estrutura do composto 14c , onde a) mesógeno linear e b) mesógeno curvado	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	Aromático
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CL	Cristal Líquido
Col	Mesofase Colunar
Col _h	Mesofase Colunar Hexagonal
Col _r	Mesofase Colunar Retangular
d	Dupleto
DCC	<i>N,N'</i> -diciclohexilcarbodiimida
dd	Duplo dupleto
DHU	<i>N,N'</i> -diciclohexiluréia
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DMF	<i>N,N'</i> -Dimetilformamida
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	<i>Differential Calorimetry Scanning</i>
EPI	Equipamento de Proteção Individual
EtOH	Etanol
Iso	Líquido Isotrópico
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento

m	Múltiplo
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
N	Mesofase Nemática
N*	Mesofase Colestérica
OLED	Diodos Orgânicos de Luz
PVA	Polivinil Álcool
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
q	Quarteto
quint	Quinteto
s	Simpleto
Sm	Mesofase Esmética
SmA	Mesofase Esmética A
SmC	Mesofase Esmética C
S _N 2	Substituição Nucleofílica Bimolecular
t	Tripleto
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
δ	Deslocamento Químico
ΔH	Variação de Entalpia

RESUMO

O presente trabalho relata a síntese e caracterização de novos dímeros gêmeos com diferentes unidades centrais, permitindo um estudo comparativo na mudança de um centro rígido para um alifático e quais os efeitos, por eles causados, para a indução do mesomorfismo. Partindo disso, foram sintetizados dez compostos dímeros gêmeos derivados de amidas e que possuem unidades laterais derivadas de ácidos carboxílicos variando na quantidade de cadeias terminais e no seu comprimento. Dessa maneira, foram obtidas duas moléculas que apresentaram propriedades líquido-cristalinas com mesofases enantiotrópicas do tipo SmC. As estruturas dos compostos intermediários e finais foram caracterizadas através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono. Os estudos térmicos foram realizados por Microscopia Óptica de Luz Polarizada, Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura enquanto que a organização estrutural foi determinada por Difractometria de Raios X.

Palavras-chave: Cristal líquido, dímero gêmeo, centro flexível

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os cristais líquidos (CLs) vieram ganhando destaque no ponto de vista científico e tecnológico, por conta de sua grande aplicabilidade multidisciplinar como, na indústria de diodos orgânicos de luz (OLEDs), fotocondutores, formação de músculos artificiais, células solares e janelas inteligentes. Eles possuem essa alta gama de opções devido a sua capacidade de auto-organização e propriedades semicondutoras.

Muitas descobertas acerca desses materiais já foram realizadas, porém ainda se tem muito o que estudar. A classe dos dímeros gêmeos é um dos exemplos que possuem um grande potencial a ser explorado. Apesar de sua existência já ser conhecida há tempo, não se tinha um vasto conhecimento de suas aplicações, porém nos últimos anos eles vêm ganhando destaque por servirem de dopantes de CLs reduzindo tempos de resposta em *displays*, além de sua eficácia na aplicação em sistemas poliméricos.

Dado o contexto, o presente trabalho envolve a síntese de dímeros gêmeos derivados de diamidas com variação na flexibilidade da unidade central no CL. Desta maneira, foi estudado o surgimento de propriedades mesomórficas em função das variações estruturais dos dímeros, bem como suas possíveis aplicações.

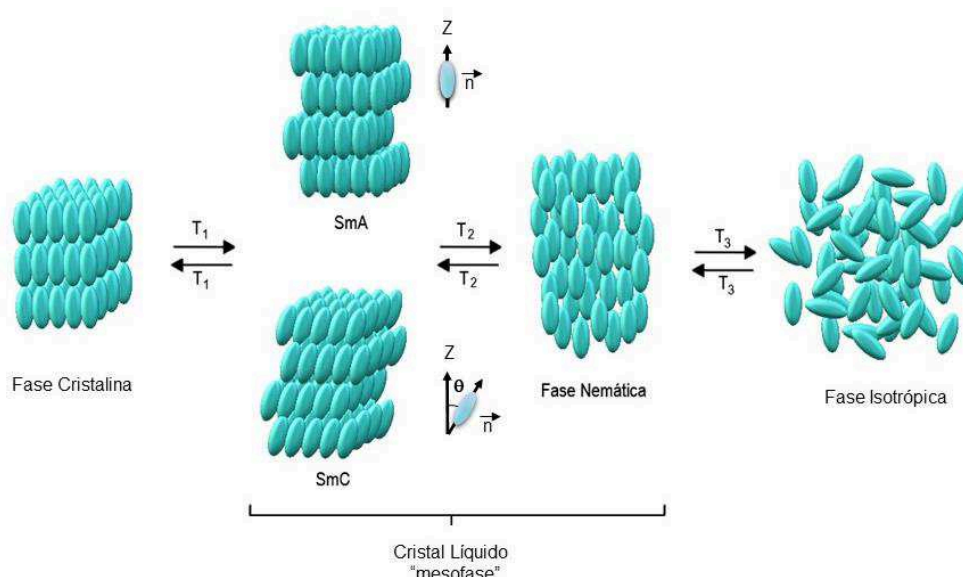
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cristal Líquido

Um sólido cristalino possui como característica a sua ordem posicional e orientacional de longo alcance, mantendo seus átomos ou moléculas em posições organizadas e bem definidas. Enquanto o estado líquido não possui nenhuma direção privilegiada sendo totalmente desorganizado. Os CLs são, então, agregados de matéria que se manifestam num estado intermediário entre esses dois extremos, possuindo algum grau de ordem proveniente do sólido bem como a fluidez do líquido isotrópico.¹

Por definição, as moléculas de CL são denominadas de mesógenos, enquanto que o comportamento líquido-cristalino (ou mesomórfico) é chamado de mesofase, termo originado da palavra grega *meso* a qual significa “no meio”, dando a concepção de que a mesofase é encontrada entre a fase cristalina e isotrópica.² A Figura 01 nos mostra a representação esquemática do arranjo das moléculas em diferentes fases: cristalina, líquido-cristalina e isotrópica.

Figura 1: Representação esquemática do arranjo das moléculas em diferentes fases, apresentando mesofases do tipo esméticas e nemática²



De acordo com as características estruturais da molécula, pode-se observar mais de uma mesofase antes da passagem para o líquido isotrópico. As transições para esses estados intermediários podem ser dadas a partir de diferentes processos,

dividindo os cristais líquidos em dois grandes grupos: Os CLs termotrópicos onde o processo de transição é puramente térmico e os CLs liotrópicos onde o processo envolve a influência da sua concentração em determinado solvente em conjunto com a temperatura e pressão.³ O presente trabalho possui o enfoque exclusivo aos CLs termotrópicos.

2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os CLs termotrópicos, como já mencionado, apresentam o fenômeno de mesomorfismo através do próprio mesógeno e da sua variação de temperatura. A transição térmica é classificada de acordo com a estabilidade da mesofase. Quando a mesofase é estável apresentando as propriedades líquido-cristalinas tanto no aquecimento quanto no resfriamento do material, trata-se de uma transição enantiotrópica. Por outro lado, quando a mesofase é metaestável o mesomorfismo só se manifesta durante o resfriamento do líquido isotrópico sendo essa uma transição monotrópica.³ A caracterização das mesofases é feita através da Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e afim de se complementar e aprimorar a análise são utilizadas também as técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difratomia de Raios X (DRX).⁴

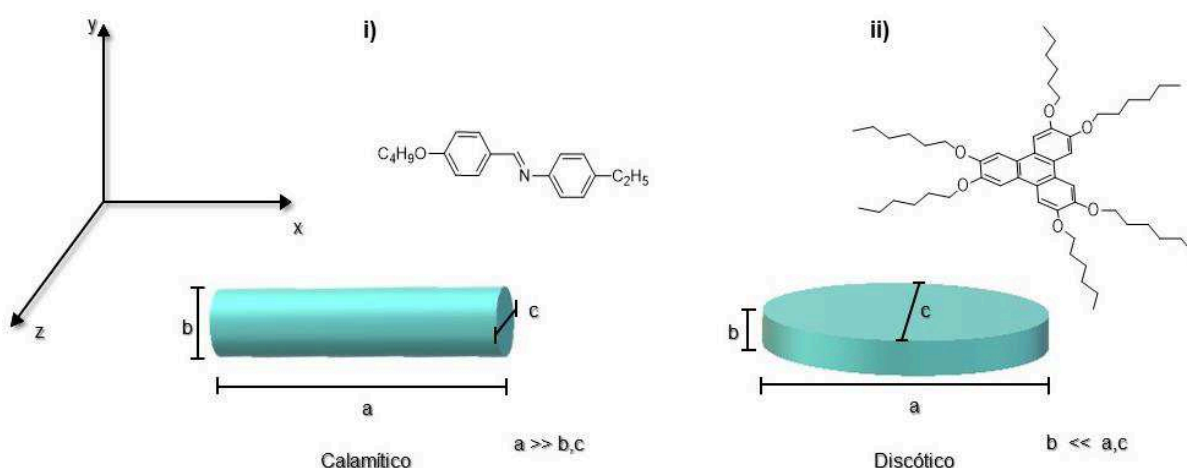
Como requisito para a indução e estabilização da mesofase, é necessário que a molécula possua como característica a anisometria molecular, de forma que uma de suas dimensões deve ser muito maior ou menor que as outras duas, resultando na forma de um bastão ou disco. Além da anisometria, o emprego de grupos polares à molécula é de considerável importância, já que através de suas interações intermoleculares estes grupos proporcionarão um empacotamento ideal para a indução das propriedades líquido-cristalinas.² A maneira com que esses requisitos são dispostos à molécula, faz com que ela se encaixe em diferentes classificações dos cristais líquidos termotrópicos, podendo ser estes os calamíticos, discóticos e não-convencionais.⁵

2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos e Discóticos

Quando um cristal líquido possui uma anisometria alongada de maneira que o eixo molecular (**a**) é muito maior que os outros dois eixos (**b**) e (**c**), assemelhando-se

à forma de um bastão, ele é denominado de calamítico.⁵ Geralmente, esses mesógenos são constituídos, em sua estrutura molecular, de um centro rígido alongado derivado do benzeno e/ou heterociclo aromático, seguido de cadeias flexíveis nas extremidades (Figura 02i).⁶ Diferentemente dos calamíticos, os CLs discóticos possuem um eixo molecular (**b**) muito menor que os eixos (**a**) e (**c**) resultando em uma anisometria em forma de disco. A estrutura molecular para esse tipo de mesógeno geralmente é constituída de um centro aromático com uma maior planaridade seguido de três a oito cadeias periféricas flexíveis (Figura 02ii).⁷

Figura 2: Estruturas de um CL calamítico (i) e discótico (ii) juntamente de suas respectivas anisometrias em forma de bastão ($a \gg b, c$) e disco ($b \ll a, c$)



O emprego de grupos conectores ao mesógeno, além de atribuir polaridade à molécula, é uma boa forma de funcionalizar o núcleo rígido e/ou conectar a unidade central com as cadeias flexíveis. Geralmente são utilizados grupos ésteres ($-\text{COO}-$), amidas ($-\text{CONH}-$), iminas ($-\text{CH}=\text{N}-$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$) e tripla ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) para essa finalidade.⁸ A Figura 02 nos mostra um exemplo de CL calamítico o qual apresenta dois anéis fenila conectados pelo grupo imina, sendo que em uma de suas extremidades foi atribuída cadeia alcóxi e em outra cadeia alquílica.⁹ Já como exemplo de CL discótico, é apresentado um mesógeno formado por um trifenileno como unidade central rodeado por cadeias alcóxi que garantem a fluidez e um momento dipolar à molécula.¹⁰

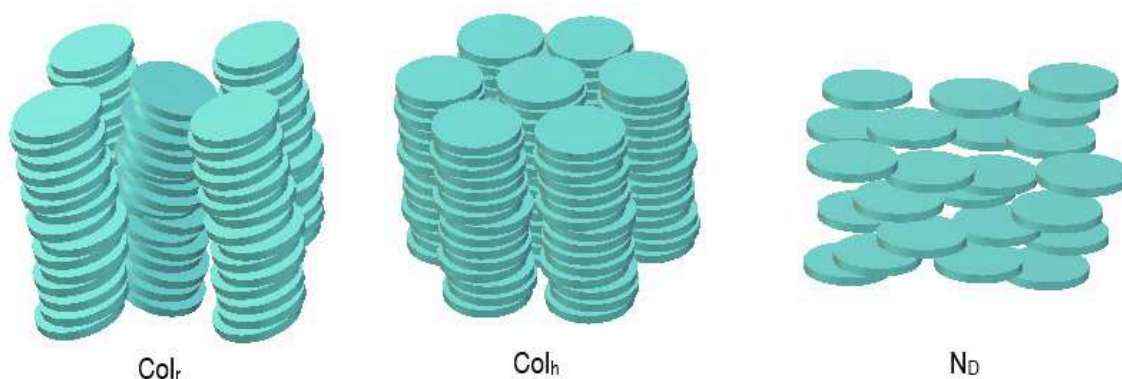
As mesofases mais conhecidas das duas classes de cristais líquidos convencionais são definidas pelo seu grau de ordem. Para os calamíticos temos a esmética (*Sm*) que possui tanto ordem orientacional de longo alcance quanto posicional de curto alcance, possuindo um comportamento mais próximo do sólido

cristalino. Nessa mesofase, os mesógenos se auto-organizam em camadas que se sobrepõem umas às outras, sendo que quando as moléculas estão dispostas perpendicularmente ao plano das camadas temos a esmética A (SmA) e quando há um ângulo de inclinação entre a normal Z do plano das camadas e o mesógeno, temos a esmética C (SmC) (Figura 01, p.11).¹¹

A mesofase nemática (N) apresenta apenas ordem orientacional, de modo que as moléculas tendem a se alinhar paralelamente possuindo uma orientação preferencial, a qual se associa ao vetor unitário, denominado n diretor. Por não apresentar ordem posicional, essa mesofase irá possuir comportamentos mais próximos do líquido isotrópico. Em sistemas que possuem centros de quiralidade ainda é possível observar a mesofase colestérica (N*).¹⁰ Para um maior entendimento da organização dos calamíticos, a Figura 01 demonstra um esquema representando cada tipo de mesofase citado.

Assim como para os calamíticos, os CLs discóticos também possuem mesofases características definidas pelo seu grau de ordem, porém o seu arranjo estrutural é diferente por conta de sua forma anisométrica. As mesofases colunares (Col) possuem tanto ordem orientacional quanto posicional em que o mesógeno se auto-organiza formando colunas. Tais mesofases podem ser divididas em colunar hexagonal (Col_h) ou retangular (Col_r), devido ao arranjo das colunas em forma de hexágono e retângulo, respectivamente.¹² Essa classe de CLs também podem apresentar mesofases do tipo nemática discótica (N_D), sendo que seu comportamento é idêntico aos calamíticos (Figura 03).¹³

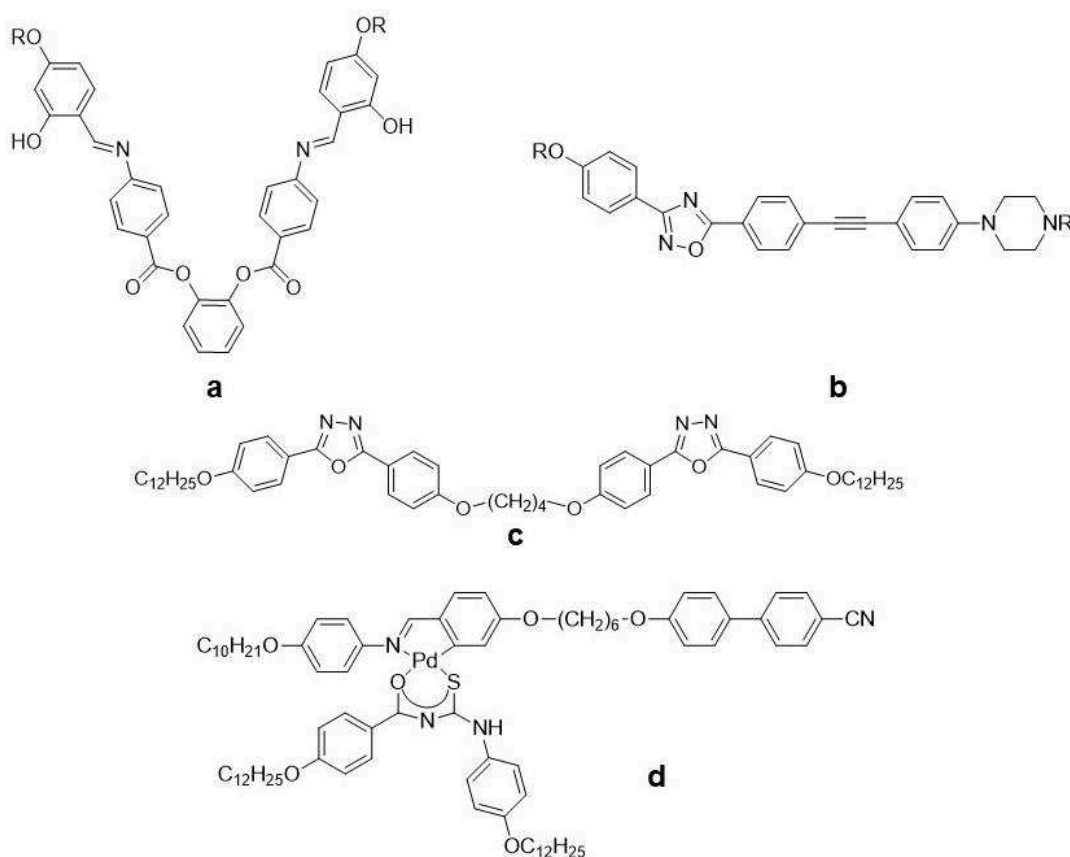
Figura 3: Representação dos arranjos moleculares das mesofases discóticas mais comumente encontradas. Colunar retangular (Col_r); Colunar hexagonal (Col_h); Nemático Discótico (N_D)



2.4 Cristais Líquidos Termotrópicos Não-Convencionais

Os CLs não-convencionais possuem uma anisometria diferenciada dos mesógenos tradicionais, apesar de geralmente manifestarem seu mesomorfismo da mesma forma que os calamíticos e discóticos, cada um possui um comportamento característico de sua subclasse. Algumas estruturas pertencentes aos CLs não-convencionais são mostradas na Figura 04 apresentando mesógenos em forma de V (**a**),¹⁴ bastão de hockey (**b**),¹⁵ dímeros gêmeos (**c**),¹⁶ metalomesógenos (**d**),¹⁷ dentre outros.

Figura 4: Estrutura molecular de exemplos dos cristais líquidos não-convencionais. **a)** forma de V; **b)** bastão de hockey; **c)** dímeros gêmeos; **d)** metalomesógenos

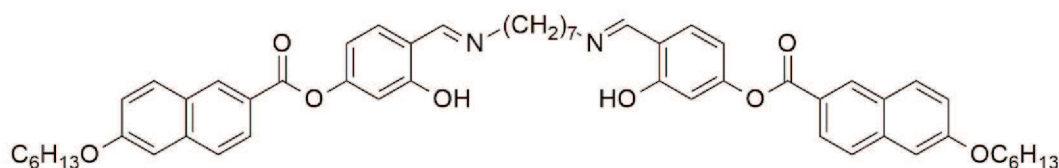


2.4.1 Cristais Líquidos Dímeros Gêmeos

CLs que possuem dois núcleos rígidos idênticos conectados por grupos parcialmente ou totalmente flexíveis, são denominados de dímeros gêmeos ou bimesógenos. Os espaçadores utilizados, geralmente, são cadeias alquílicas podendo

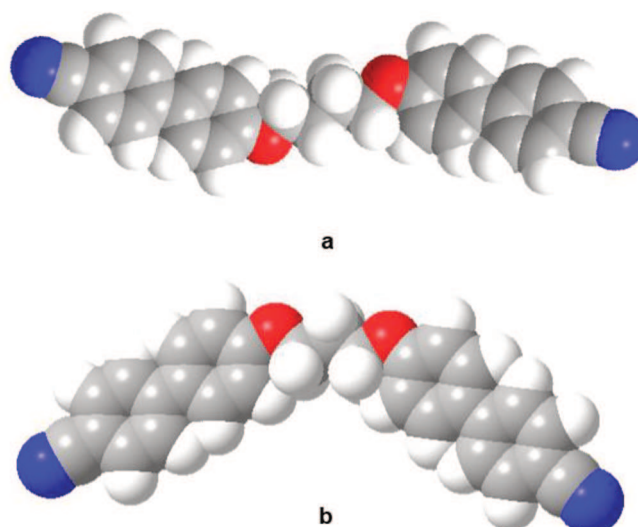
conter silício ou flúor. Esses tipos de mesógenos podem ser definidos basicamente como uma inversão molecular dos CLs convencionais e são divididos em dímeros calamíticos, discóticos e curvados.¹⁸ Os dímeros calamíticos são o enfoque do presente trabalho. A Figura 05 nos mostra um exemplo de dímero gêmeo calamítico, o qual possui dois naftalenos ligados por grupos éster aos anéis fenólicos conectados à cadeia alquílica por grupos iminas.¹⁹

Figura 5: Estrutura molecular de um bimesógeno capaz de formar mesofases do tipo SmA e N



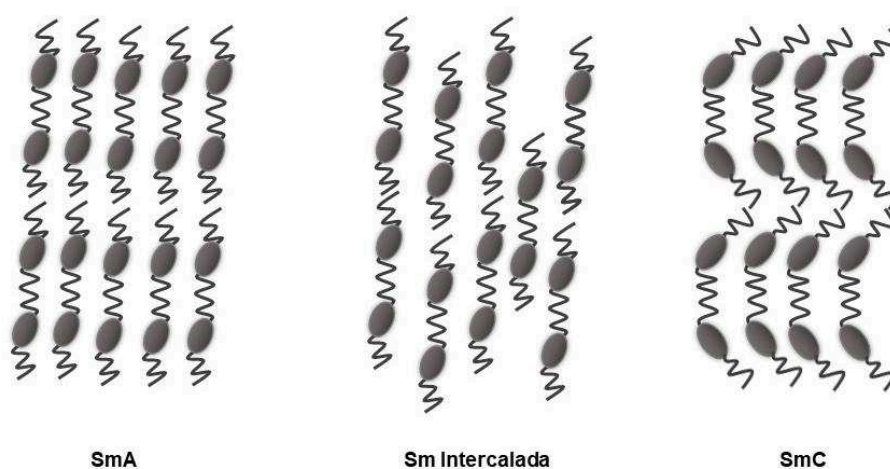
Devido a sua unidade central flexível, os dímeros gêmeos possuem características bastante diferentes dos cristais líquidos convencionais. Para essa classe, a quantidade de carbonos presentes no centro irá influenciar nas propriedades mesomórficas do mesógeno sendo esse chamado de efeito ímpar-par.²⁰ Quando a unidade central é par teremos mesógenos lineares que possuem uma melhor eficiência no seu empacotamento resultando em maiores pontos de fusão. Enquanto que os dímeros ímpares possuem menores pontos de fusão, por possuírem uma anisometria curvada.¹⁸ A Figura 06 mostra como essas moléculas podem ser vistas espacialmente.

Figura 6: Representação espacial dos mesógenos dímeros gêmeos, onde para **a** a unidade central é par e para **b** ímpar



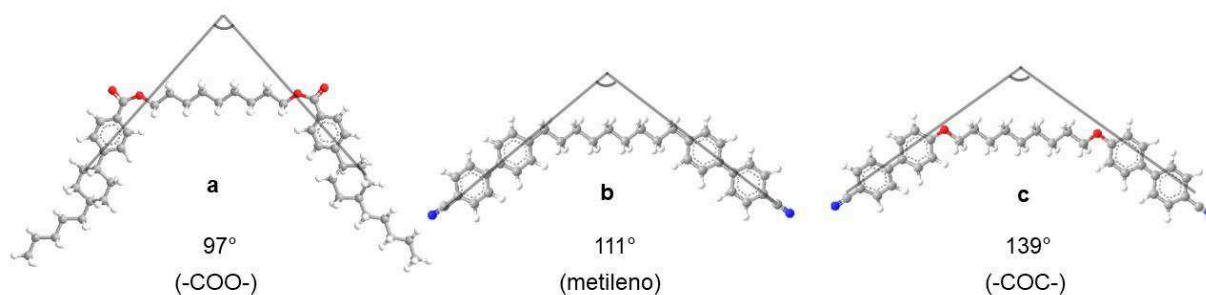
As mesofases que se manifestam para unidades centrais pares são geralmente a SmA e Sm intercalada, enquanto que para os dímeros ímpares a tendência é de formar a SmC, já que por conta de sua anisometria a mesofase se forma inclinada. Com relação à mesofase nemática (N), ela pode aparecer para os dois tipos de mesógenos porém por conta das diferentes conformações que a unidade central pode obter, ela ocorre mais usualmente aos mesógenos pares.^{20,21} A Figura 06 mostra um esquema da maneira com que as moléculas se organizam para a formação das mesofases esméticas.

Figura 7: Representação ilustrativa para as mesofases esméticas formadas pelos dímeros gêmeos



Os grupos conectores da unidade central com a região aromática, também influenciam para a indução do mesomorfismo no mesógeno. Os mais utilizados são éteres (-COC-) ou metilenos, que levam geralmente à formação de mesofases do tipo nemática, e os ésteres (-COO-) que por possuírem uma interação intermolecular mais forte, por conta do dipolo da carbonila, há uma tendência para a indução de mesofases mais organizadas do tipo esméticas.²² A modificação desses grupos também irá influenciar no ângulo de curvatura criado resultando em diferentes propriedades anisotrópicas.^{23,24} A literatura nos mostra exemplos de mesógenos que ao ser feito um estudo teórico utilizando o método PM3 semiempírico apresentou para o mesógeno com o grupo éster (**a**) o ângulo de curvatura é de 97° aproximadamente, o metileno (**b**) e o éter (**c**) aumentam para 111° e 139°, respectivamente (Figura 08).²⁵

Figura 8: Representação dos ângulos de curvatura das moléculas de unidade central ímpar variando os grupos conectores, onde utilizado em **a** éster, **b** metileno e **c** éter



Nos últimos anos esses tipos de mesógenos além de servirem de aplicação para sistemas poliméricos com propriedades líquido-cristalinas, eles vieram ganhando destaque também por servirem de dopantes de cristais líquidos convencionais resultando na diminuição do tempo de resposta em *displays*,²⁶ na aplicação de OLEDs utilizando dímeros discóticos²⁷ e também em dispositivos fotoativos em que a mesofase varia com a incidência de luz.²⁸

Dado o contexto, neste trabalho são apresentados compostos sintetizados que fazem parte da classe de cristais líquidos não-convencionais, sendo que as estruturas moleculares planejadas possuem a anisometria de dímero gêmeo utilizando amidas como grupos conectores.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

O trabalho proposto tem como objetivo a síntese e caracterização de uma série de novos compostos candidatos a apresentar propriedades líquido-cristalinas e comparar qual a influência na flexibilidade da unidade central para a indução do mesomorfismo.

3.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar os compostos intermediários ácidos carboxílicos para ser feito um estudo variando a quantidade de cadeias terminais ou a sua rigidez.
- ❖ Sintetizar as moléculas-alvo utilizando como unidade central o 1,4-diaminobenzeno, etilenodiamina, piperazina e o 1,9-diaminononano.
- ❖ Caracterizar os compostos intermediários e finais utilizando análises de ponto de fusão, infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono.
- ❖ Determinar as temperaturas de transição e caracterizar as possíveis mesofases através da microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raios X.
- ❖ Determinar a estabilidade térmica dos possíveis cristais líquidos através do método de análise termogravimétrica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia Sintética

As metodologias de síntese empregadas neste trabalho envolveram para a formação das moléculas-alvo, a reação via cloreto de ácido. Os compostos intermediários ácidos carboxílicos foram sintetizados passando por reações de esterificação de Fischer ou Steglich, tendo envolvido também a reação de eterificação de Williamson, reações de hidrólise para a desproteção de grupos ácidos e reação de oxidação utilizando KMnO_4 .

4.2 Metodologia de Purificação

Para a purificação dos compostos obtidos, foram utilizadas as técnicas de recristalização, maceração em metanol, etanol, isopropanol ou tolueno e coluna cromatográfica utilizando como fase estacionária a sílica gel e como eluentes, hexano, diclorometano e metanol em diferentes proporções. As reações realizadas foram acompanhadas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD).

4.3 Instrumentação e Reagentes

Após as reações passarem pelos devidos processos de purificação, os compostos finais obtidos foram caracterizados através das análises de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono ($\text{RMN-}^1\text{H}$ e ^{13}C), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Para o estudo das mesofases encontradas foram utilizadas as técnicas de MOLP, DSC e Difractometria de Raios X (DRX), podendo determinar as temperaturas de transição, texturas mesomórficas e o ângulo de difração.

Os espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ e ^{13}C foram obtidos através de um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz ou Bruker AC 200 MHz, usando TMS como padrão interno. Os solventes utilizados para a obtenção dos espectros de RMN foram o clorofórmio deuterado (CDCl_3), dimetilsufóxido deuterado (DMSO-d_6) e ácido

trifluoracético deuterado (CF_3COOD). Os espectros de IV foram obtidos em aparelho FTLA 2000 da ABB e Perkin Elmer Spectrum 100, em pastilhas de KBr.

Os pontos de fusão, transição de mesofases e texturas mesomórficas foram analisados em um microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX50 equipado com câmera digital modelo Olympus DP73 e acoplado a uma placa de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage. A estabilidade térmica dos compostos foi medida utilizando o equipamento Shimadzu TGA-50 module e as energias de transição foram determinadas por DSC utilizando o aparelho TA equipado com Q2000 module. As análises de difração de Raios X com temperatura variável foram realizadas em difratômetro X'Pert-Pro equipado com detector X'Celerator, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Para a análise óptica com alinhamento planar foi construída uma cela utilizando duas lâminas de vidro sobrepostas com as direções de alinhamento interpostas paralelamente entre si. A superfície das lâminas foi revestida com polivinil álcool (PVA) sendo realizado um processo de esfregamento no PVA em uma determinada direção para a indução do alinhamento do cristal líquido. Foram utilizados como espaçadores a fita *Kapton* para a separação das lâminas e as laterais da cela foram vedadas com cola *Araldite*. O cristal líquido foi inserido por capilaridade em temperatura acima de seu ponto de fusão.

Os reagentes necessários para a síntese dos compostos foram de pureza analítica e procedência Sigma-Aldrich, Acros, Vetec e Synth. A piridina utilizada nas reações foi previamente destilada sob KOH. O solvente diclorometano foi seco utilizando CaH_2 e destilado, sendo armazenado com peneira molecular do tipo 4 Å.

4.4 Segurança em Laboratório e Tratamento de Resíduos

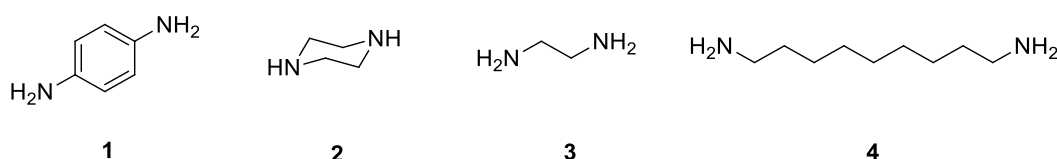
As reações envolvidas foram executadas por uma pessoa capacitada e munida de Equipamento de Proteção Individual (EPI). Para maiores seguranças, o laboratório de pesquisa é equipado com capelas de exaustão, extintores de incêndio e mantido constantemente sob ventilação. Para que o descarte dos resíduos gerados seja feita de maneira adequada, foram tomadas as devidas providências: Em soluções ácidas (ácido clorídrico e sulfúrico), o pH foi ajustado entre 5,0-8,0 utilizando Na_2CO_3 ; em soluções básicas de hidróxido, o pH foi ajustado entre 5,0-8,0 utilizando uma solução diluída de HCl, a piridina em especial, por ser um solvente tóxico, foi diluída com água

e acidificada até pH entre 5,0-8,0; o cloreto de oxalila utilizado foi vertido, com os devidos cuidados, em etanol; o KMnO_4 em excesso foi neutralizado utilizando solução aquosa de NaHSO_3 seguido de acidificação com HCl . Todos os resíduos gerados e tratados foram descartados em locais apropriados que são separados em resíduos sólidos, soluções aquosas, halogenadas e não halogenadas, os quais são encaminhados periodicamente à Gestão de Resíduos UFSC, responsável pelo seu descarte adequado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dímeros-alvo foram sintetizados de modo a alterar a flexibilidade da unidade central, derivada de grupos amidas, substituindo um centro aromático por um alifático (Figura 09). Desta forma, foram escolhidas como aminas precursoras o 1,4-diaminobenzeno (**1**) como centro rígido e a piperazina (**2**), etilenodiamina (**3**) e 1,9-diaminonano (**4**) como centros flexíveis.

Figura 9: Estrutura molecular das aminas precursoras utilizadas para as moléculas-alvo



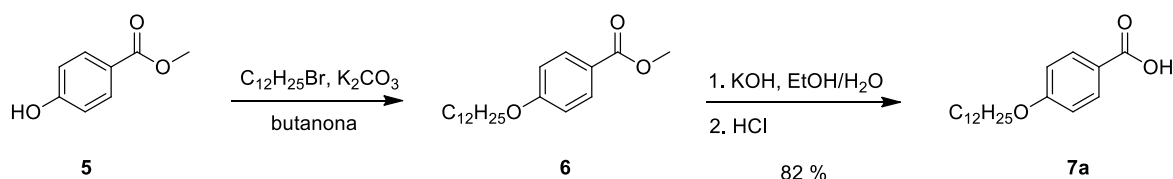
Este trabalho envolveu a síntese de três compostos intermediários ácidos carboxílicos preparados a partir de reagentes disponíveis em laboratório. Os intermediários utilizados foram: Ácido 4-dodeciloxibenzoico (**7a**), Ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico (**7b**) e Ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzoico (**7c**).

5.1 Síntese dos Compostos Intermediários Ácidos Carboxílicos

Com o objetivo de analisar a estabilidade e formação de propriedades mesomórficas nas moléculas-alvo, foi feita a síntese de três compostos intermediários. Sendo que dois variam na quantidade de cadeias substituídas no anel e o terceiro varia no seu tamanho, possuindo em sua estrutura um anel aromático a mais. A síntese dos compostos (**7a**), (**7b**) e (**7c**) será representada nos Esquemas 1, 2 e 3.

5.1.1 Ácido 4-dodeciloxibenzoico

Esquema 1: Rota sintética para a formação do ácido 4-dodeciloxibenzoico (**7a**)²⁹



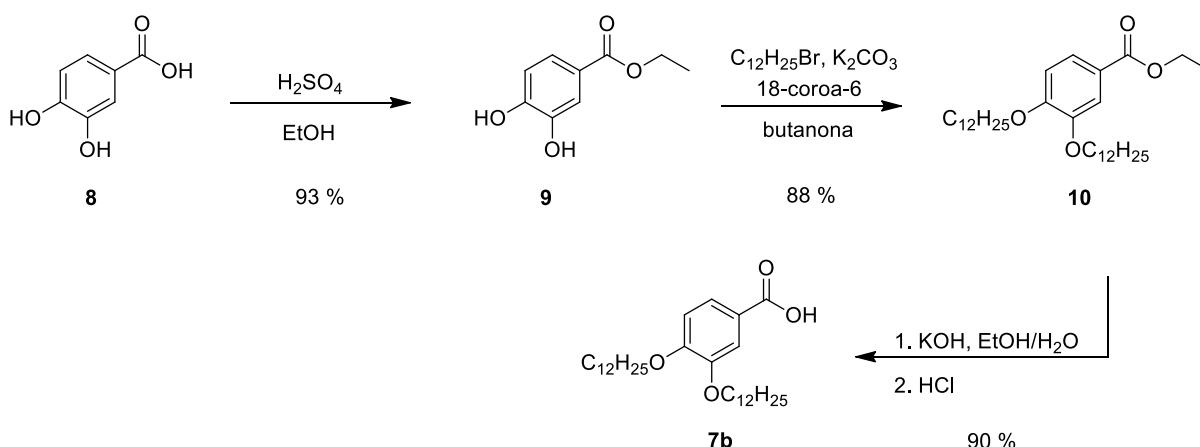
A rota sintética para a formação do composto desejado se iniciou pela reação de eterificação de Williamson do 4-hidroxibenzoato de metila (**5**), em que foi utilizado

o 1-bromododecano, K_2CO_3 e butanona como solvente resultando na formação do composto **6**. Para a obtenção do composto desejado, o 4-dodeciloibenzoato de metila passou por uma hidrólise básica para a desproteção do grupo carboxílico, utilizando KOH em etanol e água. Após a acidificação do meio, adicionando HCl, foi possível obter o composto **7a** com rendimento global de 82 % (Esquema 1).

A reação de alquilação utilizou K_2CO_3 como fonte básica para a deprotonação da hidroxila no composto **5** resultando na formação do fenolato, um bom nucleófilo para que ocorra um melhor ataque por S_N2 no haleto de alquila. A butanona foi utilizada para favorecer a reação de S_N2 por ser um solvente polar aprótico. Na etapa de desproteção, foi feita uma hidrólise básica no grupo éster que resulta na formação do sal orgânico, após a acidificação do meio, foi obtido o ácido 4-dodeciloibenzoico.

5.1.2 Ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico

Esquema 2: Rota sintética para formação do ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico (**7b**)²⁹



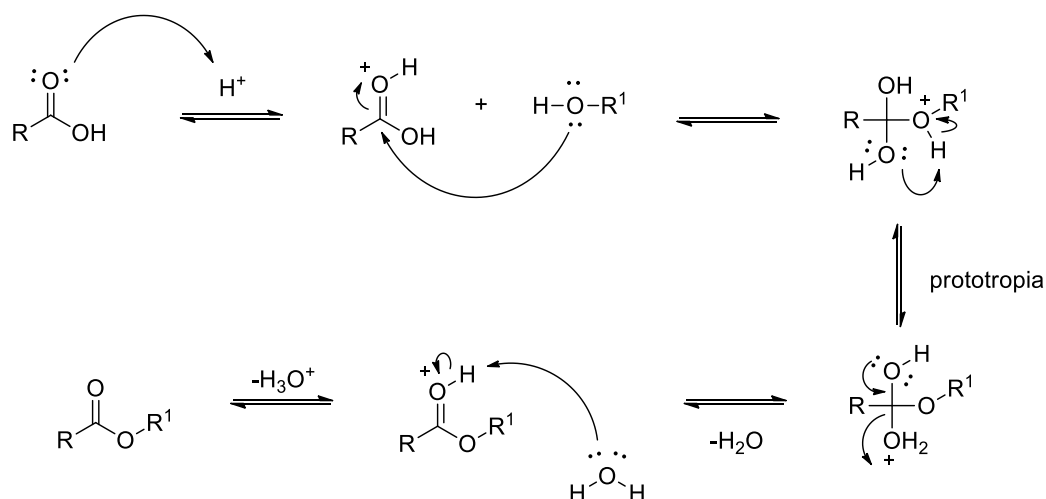
A síntese para a formação do intermediário desejado é semelhante à rota sintética utilizada para a obtenção do composto **7a**, obtendo como diferença apenas a adição de uma etapa por conta da disponibilidade do reagente em laboratório, o qual é um ácido carboxílico. Portanto, foi necessário fazer uma esterificação de Fischer utilizando etanol e H_2SO_4 como catalisador de transferência de fase. Essa primeira etapa é de grande importância, já que o grupo carboxílico do composto **8** passa a ser protegido, o que o impossibilita de fazer um ataque nucleofílico no 1-bromododecano na reação de alquilação. Desta forma, através da adição de excesso de etanol usando-o como solvente e H_2SO_4 como catalisador sob aquecimento, foi possível obter o composto **9**. Após essa etapa, a síntese do intermediário seguiu o mesmo caminho que para o ácido 4-dodeciloibenzoico (**7a**), passando pela reação de esterificação de

Williamson utilizando o 1-bromododecano, K_2CO_3 , éter coroa como agente de transferência de fase e butanona como solvente obtendo o composto **10**. O éster alquilado passou pela reação de hidrólise utilizando KOH em etanol e água. Após a acidificação do meio foi possível obter como produto o ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico (**7b**) (Esquema 2).

Na etapa de eterificação de Williamson, foi utilizado neste caso o catalisador éter coroa, isso porque como temos agora que alquilar duas posições, os sítios ativos para a reação estão mais impedidos estericamente que em relação ao 4-hidroxibenzoato de metila (**5**). O éter coroa servirá de catalisador de transferência de fase se complexando ao K^+ , resultando numa melhor dissolução do CO_3^{2-} no solvente para deprotonar as hidroxilas do composto **8**.^{30,31}

A reação de esterificação de Fischer é uma conversão de ácido carboxílico a éster em que é utilizado um álcool como fonte nucleofílica. Como se trata de uma reação reversível, é importante que haja um excesso do nucleófilo para impedir que a reação não seja retardada por conta da formação de água no meio reacional, que compete como nucleófilo desfavorecendo a formação do produto desejado. O mecanismo geral da reação de esterificação de Fischer é representado no Esquema 3.³⁰

Esquema 3: Mecanismo geral da reação de esterificação de Fischer

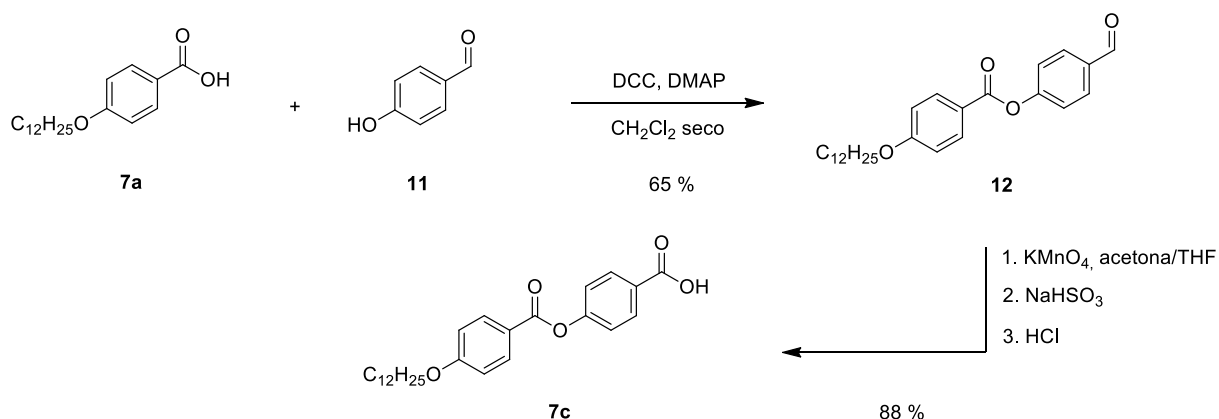


A utilização do ácido sulfúrico como catalisador tem como objetivo ativar a carbonila, protonando o oxigênio e tornando o carbono mais eletrofílico. O álcool então, irá fazer o ataque nucleofílico no carbono da carbonila formando um intermediário tetraédrico. Após a transferência de H^+ por prototropia, tem-se a

formação de $R-H_2O^+$, o qual é um bom grupo de saída. Ao ser regenerada a ligação dupla da carbonila, tendo perda de água nesta etapa, a água liberada faz um ataque nucleofílico removendo o próton para então regenerar o catalisador e resultar na formação do éster esperado como produto.

5.1.3 Ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzoico

Esquema 4: Rota sintética para a formação do ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzoico³²

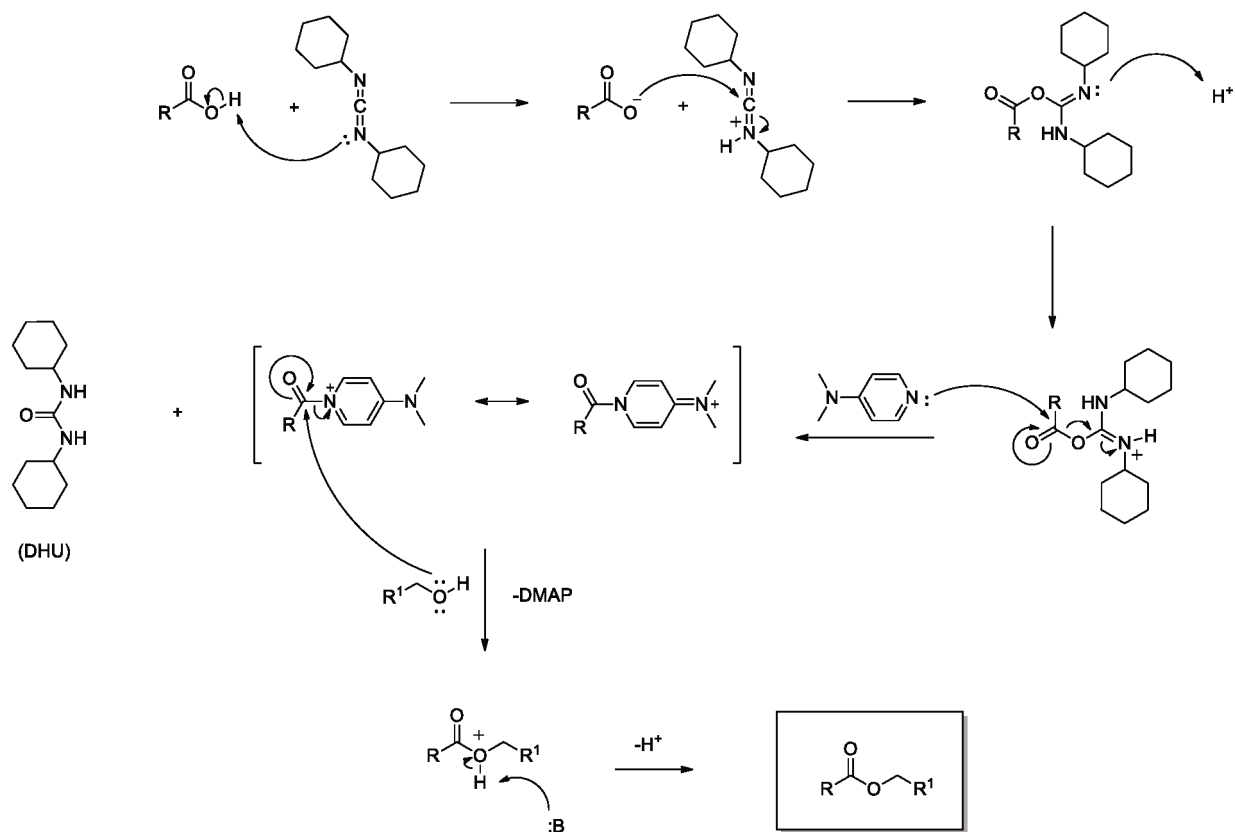


A síntese para a formação do intermediário ácido carboxílico se iniciou pela reação de esterificação de Steglich do composto **7a** juntamente com o 4-hidroxibenzaldeído (**11**). Foi utilizado o *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como fonte ativadora da carbonila e 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalisador, em diclorometano seco como solvente sob atmosfera de argônio resultando na formação do composto **12** (Esquema 4). Na presença do ácido carboxílico, o DCC forma um intermediário reativo o qual possui um carbono mais deficiente de elétrons o que o torna mais suscetível a receber um ataque nucleofílico da hidroxila formando o éster desejado.

A *N,N'*-diciclohexiluréia (DHU) (Esquema 5) é um subproduto da reação formado quando ocorre o ataque nucleofílico da hidroxila ao intermediário. Como ele é um composto insolúvel em diclorometano, o método de purificação é feito através de uma filtração para a separação do produto desejado em solução do DHU formado. O DMAP é adicionado ao meio em quantidade catalítica por ser um nucleófilo mais forte que o álcool. O intermediário formado na reação do DCC com o ácido carboxílico sofre um ataque nucleofílico através do par de elétrons disponível do DMAP, resultando na formação de um intermediário mais reativo que o anterior facilitando o ataque da hidroxila do álcool no carbono deficiente de elétrons. O mecanismo geral

para a reação de esterificação de Steglich utilizando DMAP como catalisador é representado no Esquema 5.

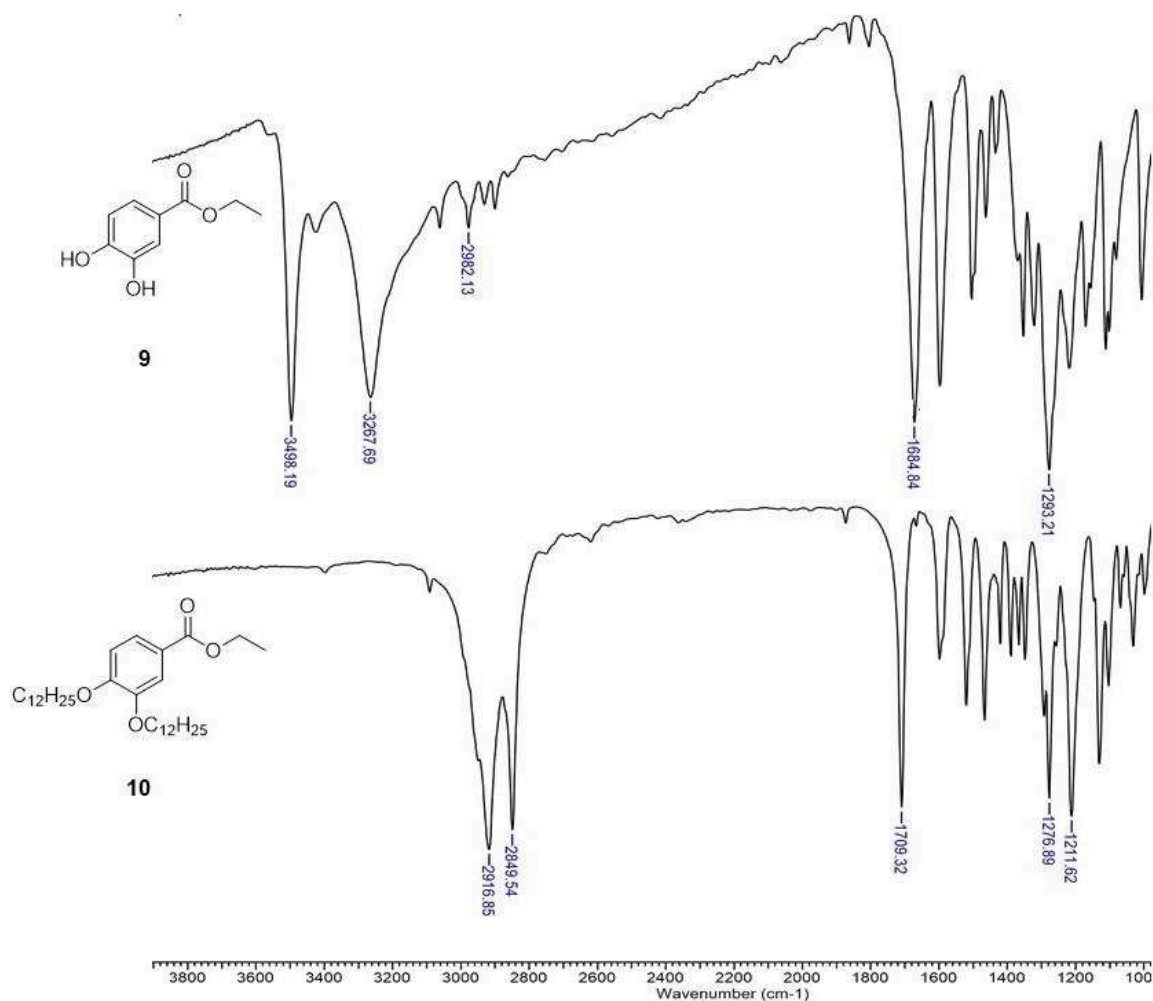
Esquema 5: Mecanismo geral da reação de esterificação de Steglich ³³



Para que a reação resulte em um bom rendimento é importante manter o sistema sempre sob atmosfera de argônio para evitar a entrada de água no meio já que esta age como nucleófilo, fazendo o ataque no intermediário reativo direcionando a reação para a formação do reagente de partida. Após a etapa de esterificação, o composto **12** passou por uma reação de oxidação para a conversão do grupo aldeído a ácido carboxílico utilizando $KMnO_4$ como agente oxidante em acetona e THF, seguido da adição de $NaHSO_3$ e após a acidificação do meio foi possível obter o ácido 4-(4-dodeciloibenzoiloxi)benzoico (**7c**) (Esquema 4, p. 25).

Os compostos intermediários obtidos foram purificados e caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ($RMN-^1H$), Infravermelho (IV) e ponto de fusão. Como exemplo para confirmar a obtenção das moléculas desejadas, é representado na Figura 10 o espectro de IV dos compostos **9** e **10**.

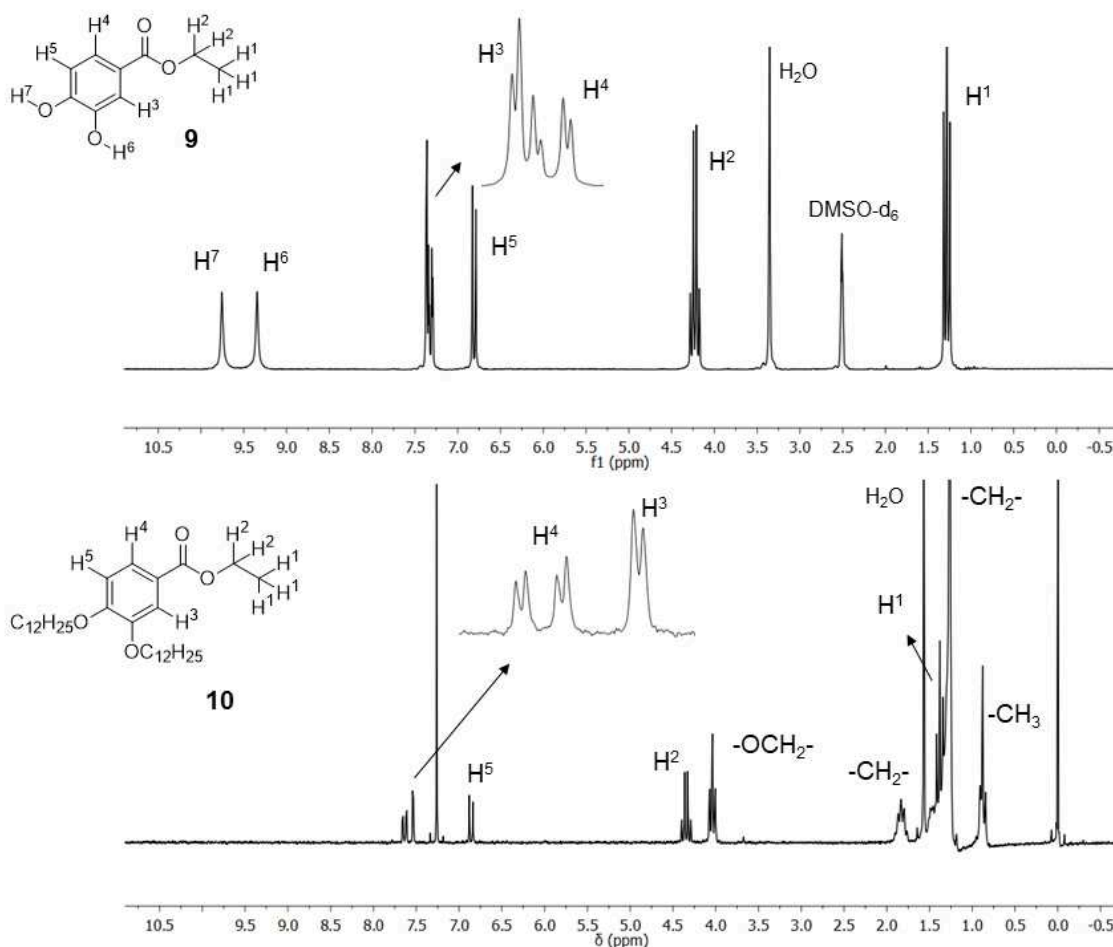
Figura 10: Expansão dos espectros de IV para os compostos **9** e **10** demonstrando as bandas apresentadas nos diferentes intermediários



No espectro é possível observar claramente a diferença nas bandas apresentadas, onde para o composto **9** temos em 3498 e 3267 cm⁻¹ duas bandas referentes às hidroxilas presentes em sua estrutura seguido de 2982 cm⁻¹ referente à cadeia alquílica do grupo éster. Pode-se notar a ausência das bandas de OH, para o composto **10**, dando lugar às absorções de grande intensidade em 2916 e 2849 cm⁻¹ referente às cadeias alquílicas presentes em sua estrutura. Para os dois compostos **9** e **10**, também é possível observar frequências de estiramento características do grupo funcional éster, onde é visto em 1684 e 1709 cm⁻¹ respectivamente, bandas referentes às ligações da carbonila (C=O). Os estiramentos das ligações carbono e oxigênio (C-O) do grupo éster são vistas em 1293 cm⁻¹ para o composto **9** e em 1211 cm⁻¹ para o composto **10**.³⁴ As absorções observadas podem nos informar que de fato ocorreu uma mudança na estrutura das moléculas, porém a técnica não possui precisão

suficiente para confirmar se o produto formado é o desejado, portanto de modo a complementar a técnica de IV foram feitas análises de RMN- ^1H como forma de se obter informações mais específicas sobre os compostos intermediários. A Figura 11 mostra os espectros de RMN- ^1H feitos para os compostos **9** e **10** em DMSO- d_6 e CDCl_3 respectivamente.

Figura 11: Espectro de RMN- ^1H dos compostos **9** e **10** demonstrando os diferentes sinais apresentados pelos intermediários

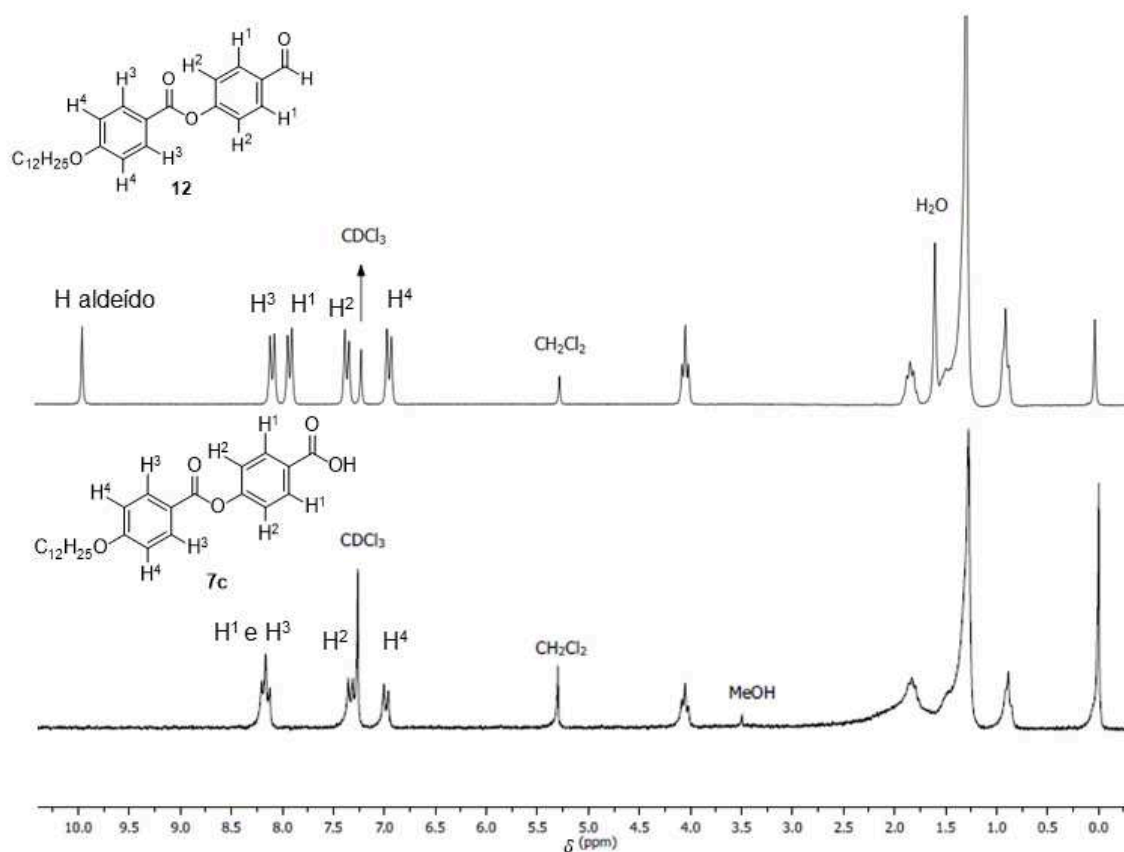


A Figura 11 nos mostra uma grande mudança nos espectros obtidos para as duas moléculas. Como as análises foram feitas em solventes diferentes, não é possível fazer uma comparação dos deslocamentos químicos, porém pode-se observar que alguns sinais estão presentes nos dois espectros. Para o composto **9** é observado em 7,37 ppm um duplete e em 7,32 ppm um duplo duplete referentes aos hidrogênios *orto* à carbonila do éster, H^3 e H^4 respectivamente, em 6,81 ppm o duplete referente ao hidrogênio H^5 em *meta*. Os hidrogênios pertencentes ao grupo etil se encontram em 4,23 ppm, sendo um quarteto os hidrogênios H^2 mais próximos do

oxigênio e como tripleto em 1,28 ppm os hidrogênios H^1 da metila ($-CH_3$). Para o composto **10**, é possível obter os sinais referentes aos hidrogênios da região aromática em 7,64 ppm sendo o duplo duplete (H^4), 7,54 e 6,86 ppm os dupletos pertencentes aos H^3 e H^5 respectivamente. Em relação ao grupo etil os picos são vistos em 4,34 ppm sendo o quarteto dos hidrogênios H^2 e o tripleto sobreposto a outros sinais em 1,38 ppm referente aos hidrogênios H^1 . A grande diferença observada ao relacionar as duas moléculas é o desaparecimento dos simpletos em 9,76 e 9,34 ppm referente às hidroxilas do composto **9** e o surgimento dos picos referentes às cadeias alquílicas do composto agora alquilado. Para o composto **10** então, é visto em 4,04 ppm um tripleto referente aos hidrogênios mais próximos dos oxigênios da cadeia alcóxi seguido de um quinteto em 1,83 ppm pertencente aos hidrogênios vizinhos ao anterior, no intervalo de 1,53 – 1,16 ppm um multipletto referente aos hidrogênios presentes no meio da cadeia e por fim um tripleto em 0,88 ppm referente aos hidrogênios do carbono terminal $-CH_3$. Desta forma, através da combinação de duas técnicas de análise, além dos pontos de fusão podemos afirmar que a reação de alquilação ocorreu da maneira esperada.

Como um segundo exemplo, é representado na Figura 12 o espectro dos compostos **12** e **7c**, onde é possível observar para ambos, quatro sinais em campo alto de 0,88 a 4,05 ppm referentes aos hidrogênios pertencentes à cadeia alifática dos compostos. Pode-se notar que esta região não possui alteração significativa no deslocamento químico de uma molécula comparada à outra, isso porque o ambiente químico tanto para **12** quanto para **7c** é muito semelhante.

Figura 12: Espectro de RMN- ^1H dos compostos **12** e **7c** realizado em solução de CDCl_3



A região de campo baixo, pertencente aos hidrogênios aromáticos é, neste caso, a parte mais importante dos espectros obtidos, onde é visto dois sistemas aromáticos do tipo AA'XX'. É nela que podemos concluir se a reação de fato ocorreu como o esperado. Para o composto **12** pode-se observar um simpleto em 10,02 ppm referente ao hidrogênio do grupo aldeído. Este pico em específico, confirma que a reação foi executada com sucesso, isso porque no espectro do composto **7c**, o sinal não é visto. Além disso, é evidente a diferença no deslocamento químico desta região para os dois espectros, onde pode se observar que a mudança do grupo aldeído para ácido carboxílico influenciou na blindagem dos hidrogênios da região aromática.

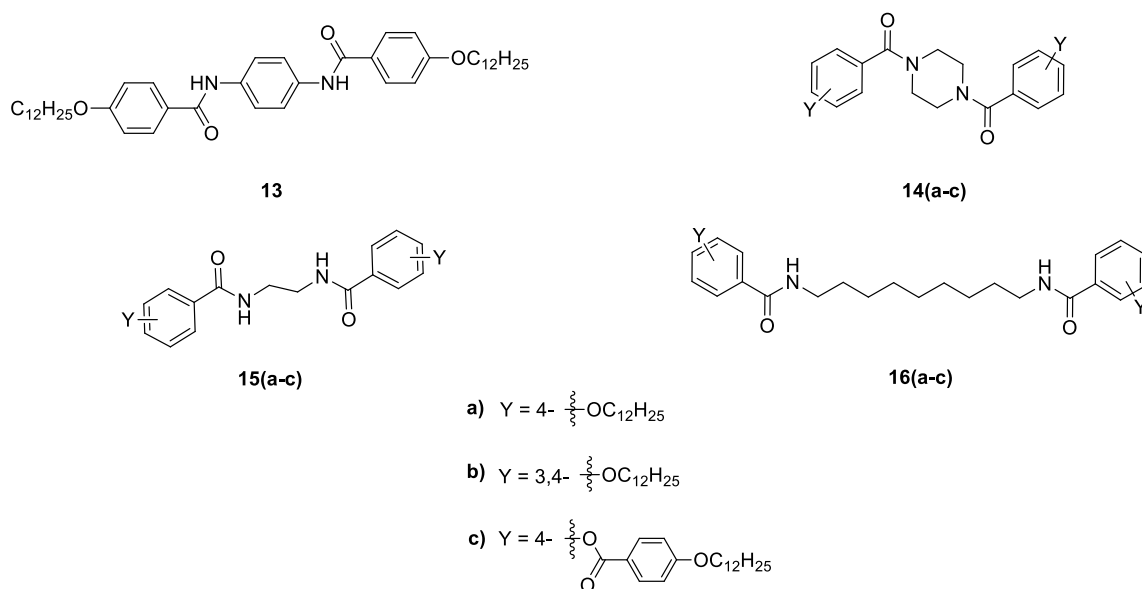
Para o composto **12** o grupo éster está retirando mais a densidade eletrônica ao redor dos hidrogênios H^3 resultando num maior deslocamento em 8,14 ppm seguido de 7,97 ppm referente aos H^1 vizinhos ao grupo aldeído. Enquanto que para o composto **7c**, agora os hidrogênios mais desblindados são os H^1 em 8,14 ppm vizinhos ao grupo ácido carboxílico, porém é possível observar que o duplete dos hidrogênios H^3 se sobrepôs aos H^1 isso porque o efeito de desproteção dos grupos ácido e éster são mais semelhantes que relacionado ao aldeído. Assim, os hidrogênios, H^2 e H^4 para os dois compostos não sofreram grandes influências ao

mudar o grupo funcional. Para o composto **12** os hidrogênios H² é visto em 7,40 ppm e os H⁴ do pertencentes ao sistema aromático do grupo éster em 6,98 ppm enquanto que no composto **7c** é visto em 7,33 e 6,99 ppm respectivamente. Diante dos dados obtidos através do espectro foi possível confirmar que a reação ocorreu como o esperado. As análises dos demais compostos intermediários estão descritos na seção experimental (Anexos A – F).

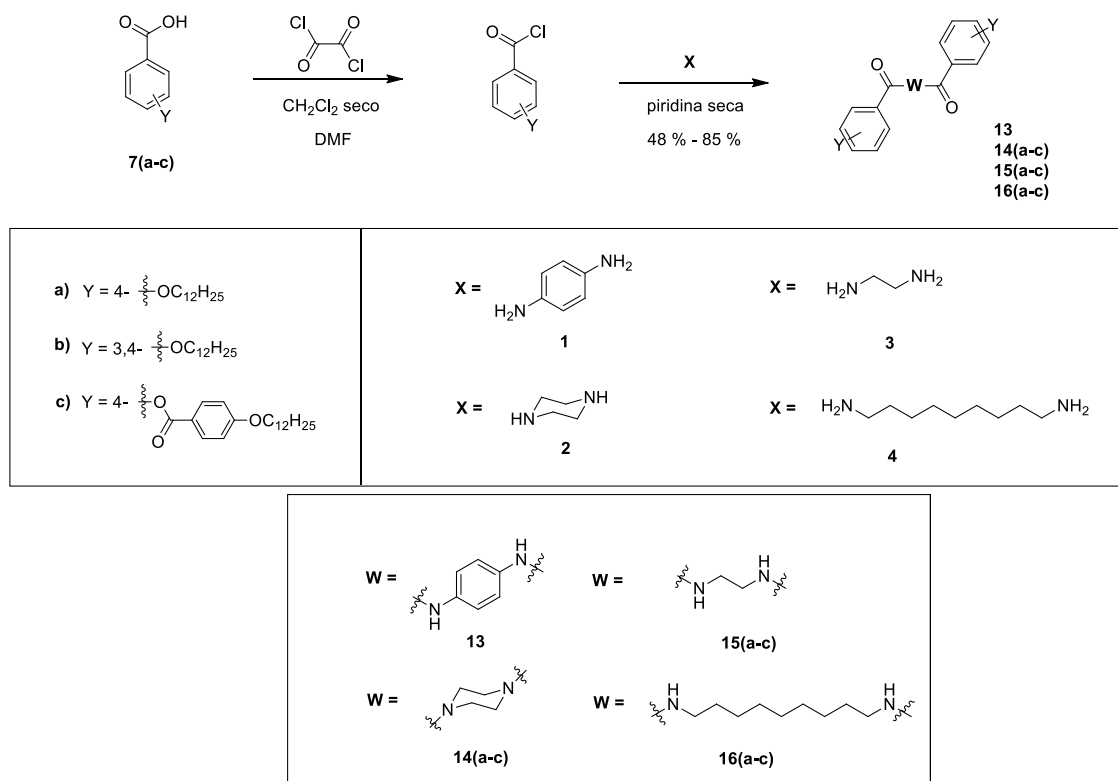
5.2 Síntese dos Compostos finais

Com o objetivo de se analisar qual a influência na flexibilidade da unidade central para a indução do mesomorfismo, as moléculas-alvo foram planejadas e sintetizadas de modo a variar de um centro rígido aromático a um flexível alifático. A Figura 13 representa a estrutura molecular dos compostos finais obtidos neste trabalho.

Figura 13: Representação das moléculas-alvo derivadas das aminas precursoras 1,4-diaminobenzeno (**1**), piperazina (**2**), etilenodiamina (**3**) e 1,9-diaminonano (**4**)



A metodologia utilizada para a síntese das moléculas-alvo para a formação das amidas seguiu uma rota sintética geral. Os compostos intermediários, previamente preparados, foram convertidos a cloretos de ácido, os quais reagiram com os centros propostos como pode ser visto no Esquema 6.

Esquema 6: Rota sintética para a obtenção das moléculas-alvo **13**, **14(a-c)**, **15(a-c)** e **16(a-c)**³⁵

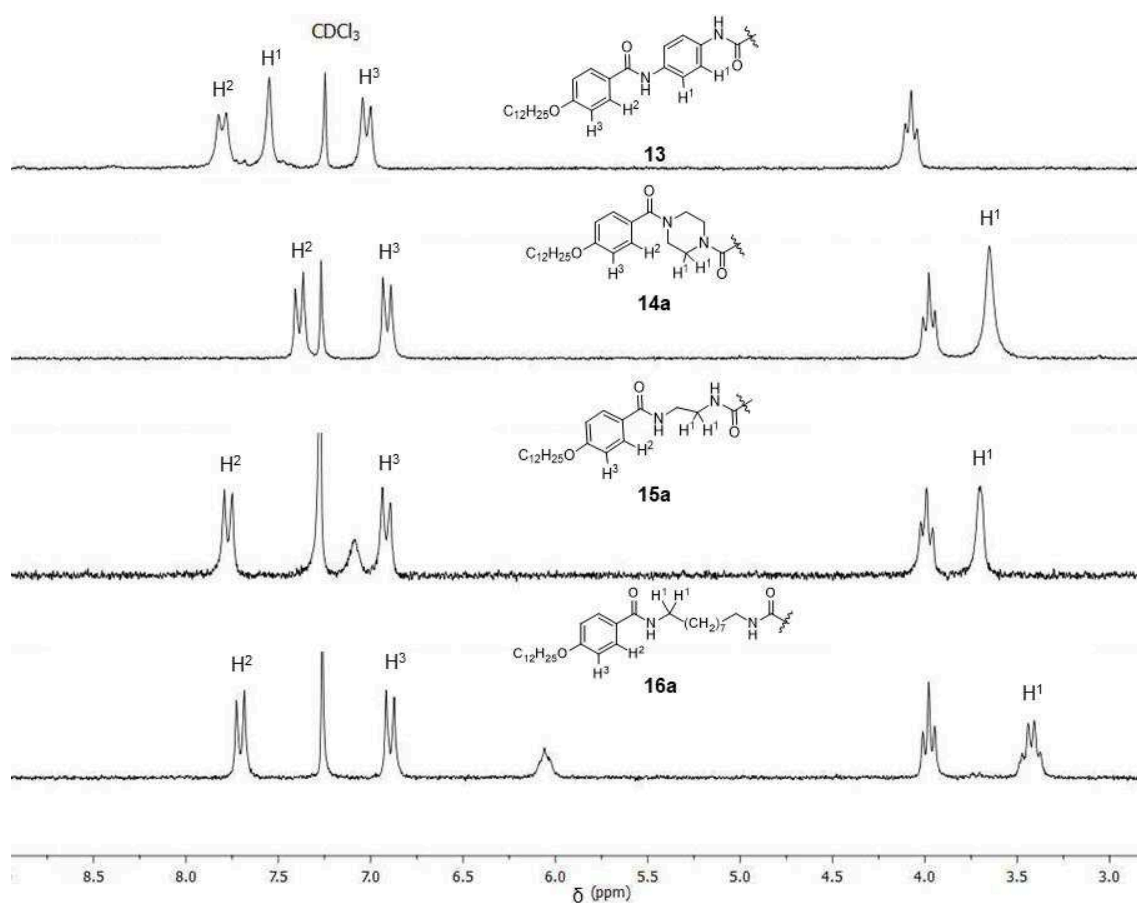
A síntese para a formação dos compostos finais se iniciou pelo preparo prévio do cloreto de ácido dos intermediários **7(a-c)**. Desta forma, sob atmosfera de argônio, foi utilizado cloreto de oxalila, *N,N'*-dimetilformamida (DMF) como fonte catalisadora em diclorometano seco. O cloreto de ácido recém-formado juntamente com a amina apropriada (**1-4**) em piridina seca resultou na formação dos compostos finais **13**, **14(a-c)**, **15(a-c)** e **16(a-c)**. Esta metodologia proporcionou uma boa eficiência para a formação dos produtos por conta do cloreto de ácido formado, que é muito mais reativo que os ácidos carboxílicos precursores. O cloro é um grupo de saída melhor comparado à hidroxila o que resulta num ataque nucleofílico eficaz da amina no carbono carbonílico deficiente de elétrons resultando na formação dos compostos desejados. A reação via cloreto de ácido resultou em bons rendimentos para a maioria das moléculas-alvo **13**, **14(a-c)**, **15(a-c)** e **16(a-c)**, variando de 48 % a 85 % o que indica o bom funcionamento do processo podendo isolar os produtos obtidos e consequentemente caracterizá-los.

A separação e purificação dos compostos finais foram feitas a partir de maceração a quente e coluna cromatográfica. Como as amidas sintetizadas apresentaram baixa solubilidade em determinados solventes, os compostos **15(a-c)** e **16(a-c)** foram macerados a quente em metanol, etanol e isopropanol, diferente do

composto **13** que foi macerado a quente em tolueno por formar uma suspensão fina nos álcoois utilizados, dificultando a separação do produto sólido desejado do solvente com as impurezas solubilizadas. As amidas derivadas da piperazina **14(a-c)** foram todas isoladas por coluna cromatográfica.

A pureza e caracterização dos produtos obtidos foram confirmadas através da técnica do ponto de fusão, IV e RMN- ^1H e ^{13}C . A Figura 14 mostra os espectros de RMN- ^1H dos compostos finais **13**, (**14-16**)a.

Figura 14: Expansão dos espectros dos compostos **13**, **14a**, **15a** e **16a** demonstrando os deslocamentos químicos que ocorrem devido a mudança da unidade central



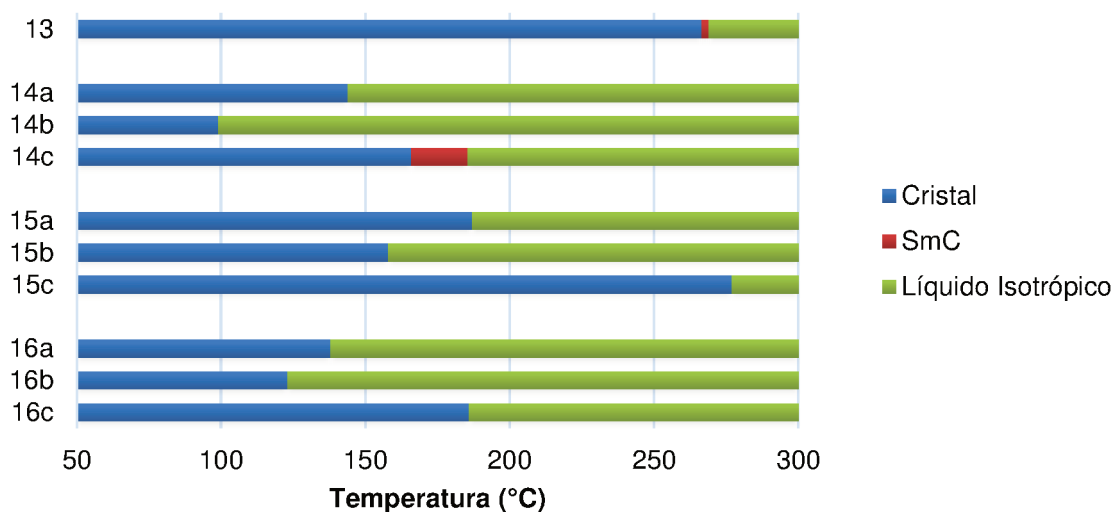
Como esperado os hidrogênios designados como H^1 , para o sistema aromático e alifático, por se tratarem de unidades centrais com ambientes químicos diferenciados se mostraram em diferentes regiões no espectro. Como a unidade central do composto **13** se trata de um anel aromático, o simpleto em 7,57 ppm referente aos H^1 se encontra bem deslocado a campo baixo em relação aos compostos **14a** e **15a**. Esses por sua vez, por se tratarem de centros de cadeias alifáticas, aparecem num deslocamento químico a campo alto em 3,64 e 3,68 ppm,

respectivamente. Para o composto **16a** é possível observar em 3,42 ppm um multipeto, podendo ser resultante do acoplamento com os hidrogênios dos grupos metileno e amida.³⁴ Os demais hidrogênios da unidade central se sobrepuseram aos sinais da cadeia terminal, os quais não estão demonstrados nesta figura. Os hidrogênios H² e H³ da região aromática das moléculas **13**, **15a** e **16a** não apresentaram diferenças significativas no deslocamento químico. Já para o composto **14a** observa-se uma mudança no deslocamento dos hidrogênios H² devido a uma alteração do ambiente químico da piperazina. Os espectros dos demais compostos estão descritos na seção experimental (Anexos G - P).

5.3 Estudos das Propriedades Térmicas e Líquido-cristalinas

Após a obtenção dos compostos finais puros, foram feitos os estudos das propriedades térmicas de cada molécula e para aquelas que se mostraram cristais líquidos foram feitas análises para caracterização das mesofases apresentadas.

A Figura 15 nos mostra a relação de temperaturas de transição para cada composto, onde podemos notar que nas séries **14**, **15** e **16**, todos os pontos de fusão se alteraram da mesma maneira ao ser modificado os substituintes (**a-c**) no mesógeno. Ao compararmos as séries derivadas do ácido 4-dodeciloibenzoico (**7a**) e do ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico (**7b**), percebe-se um abaixamento na temperatura de fusão dos compostos (**14-16**)**b**. Isso ocorre devido à maior dificuldade no empacotamento das moléculas por conta da presença de uma segunda cadeia alquílica longa, o que interfere diretamente na organização do sistema para a formação do cristal, resultando então no abaixamento do ponto de fusão. Ao observarmos os compostos (**14-16**)**c**, derivados do ácido 4-(4-dodeciloibenzoiloxi)benzoico (**7c**), é visto um aumento na temperatura de fusão, isso por conta do incremento da rigidez nas moléculas através da adição dos anéis aromáticos à estrutura, resultando em um empacotamento mais eficiente em relação aos compostos derivados dos ácidos **7a** e **7b**.³⁶

Figura 15: Temperaturas de transição dos compostos obtidos

A alteração das unidades centrais também pode ter auxiliado para a diferença nos pontos de fusões encontrados. O bom empacotamento do composto **13** pode ser explicado pelo anel aromático utilizado como centro o que incrementa a rigidez da molécula, além das fortes interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio formada pelos grupos amidas presentes na estrutura resultando em um ponto de fusão alto.³⁷

Os compostos finais derivados da piperazina **14(a-c)** resultaram, num geral, em transições com valores mais baixos que os demais por conta de seu anel alifático possuir diferentes conformações. Essas formas distintas que o centro pode adotar resultam em uma maior dificuldade no empacotamento das moléculas. É interessante observar também para esses compostos, que as amidas presentes nas estruturas são terciárias o que não permite que elas façam ligações de hidrogênio resultando em interações intermoleculares mais fracas do tipo dipolo-dipolo, o que também justifica o ponto de fusão menor.

Os compostos finais derivados da etilenodiamina **15(a-c)** possuíam os maiores valores de transição num geral, isso se dá ao fato de que os dímeros formados possuem uma unidade central par resultando em uma estrutura linear, o que auxilia no empacotamento da molécula. Diferentemente da série anterior, as amidas presentes na estrutura possuem interações intermoleculares fortes do tipo ligação de hidrogênio colaborando para o incremento do ponto de fusão.

Os compostos finais derivados do 1,9-diaminononano **16(a-c)** resultaram em valores intermediários. Como se trata de dímeros gêmeos ímpares, sua anisometria

curvada não permite um empacotamento tão eficiente quanto os pares, porém as ligações de hidrogênio formadas por conta das amidas favoreceram para uma maior estabilidade do sólido.

Através de observações feitas pela técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) foi possível notar que apenas os compostos **13** e **14c** apresentaram propriedades líquido-cristalinas sendo que os demais transitaram diretamente do sólido cristalino para o líquido isotrópico (fusão). Desta forma, dos dez compostos sintetizados, apenas dois se mostraram cristais líquidos, portanto se fez necessário analisar quais os possíveis motivos responsáveis pela supressão de mesofase nas demais moléculas sintetizadas.

Os dímeros escolhidos possuem, empiricamente, potencial para o surgimento das propriedades mesomórficas, contudo em sua maioria não foi possível observar esse comportamento. As justificativas supostas para o ocorrido podem ser feitas pela escolha do grupo conector amida, que além de possuir uma alta estabilidade, ela é capaz de fazer ligações de hidrogênio auxiliando num empacotamento eficiente das moléculas. Outra justificativa importante é o emprego de pouca rigidez à molécula utilizando, para as séries **a** e **b**, apenas dois anéis aromáticos ao sistema tornando-os flexíveis demais para a indução de mesomorfismo.

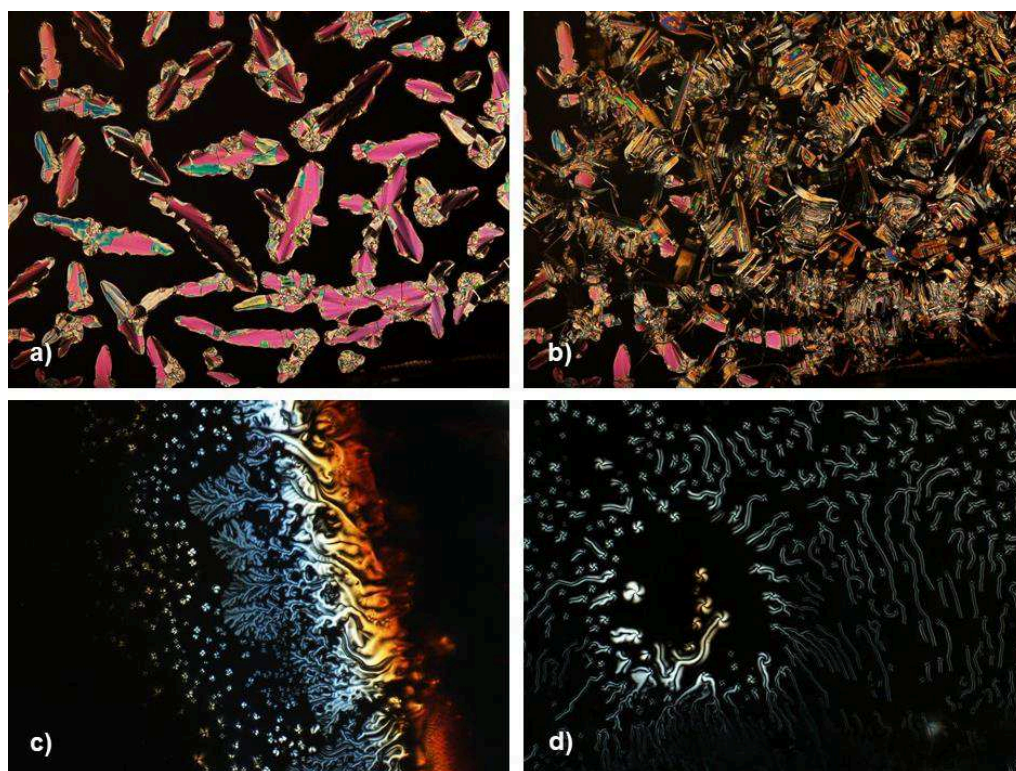
Os compostos que apresentaram comportamento mesomórfico tiveram suas propriedades líquido-cristalinas caracterizadas por MOLP, DSC e Raios X. A estabilidade térmica foi definida por TGA.

Dois compostos sintetizados se mostraram cristais líquidos sendo que o **13** já foi elucidado por MORI, A. *et al.*,⁶ porém afim de se complementar o trabalho e observar as diferentes características adotadas ao mudarmos a flexibilidade da unidade central, os comportamentos mesomórficos dessa molécula também foram estudados.

Para o composto **13**, durante o resfriamento partindo do líquido isotrópico foi possível observar uma pequena faixa de transição mesomórfica do tipo SmC. A Figura 16 nos mostra diferentes fotomicrografias tiradas da mesofase, onde é possível visualizar uma mudança interessante em diferentes regiões da amostra. Enquanto que na Figura 16a temos domínios em *bâtonnets*, a Figura 16c e d nos mostram domínios do tipo *schlieren*. A textura *schlieren* só é observada se a taxa de resfriamento da amostra for bem lenta (0,2 °C/min), caso contrário é possível observar apenas os domínios em *bâtonnets*. Durante o aquecimento da amostra, também é visto o mesmo

comportamento para a formação da mesofase que ocorre a partir de 266 °C, dessa forma podemos confirmar que a mesofase é enantiotrópica. A Figura 16b representa o momento de cristalização da molécula.

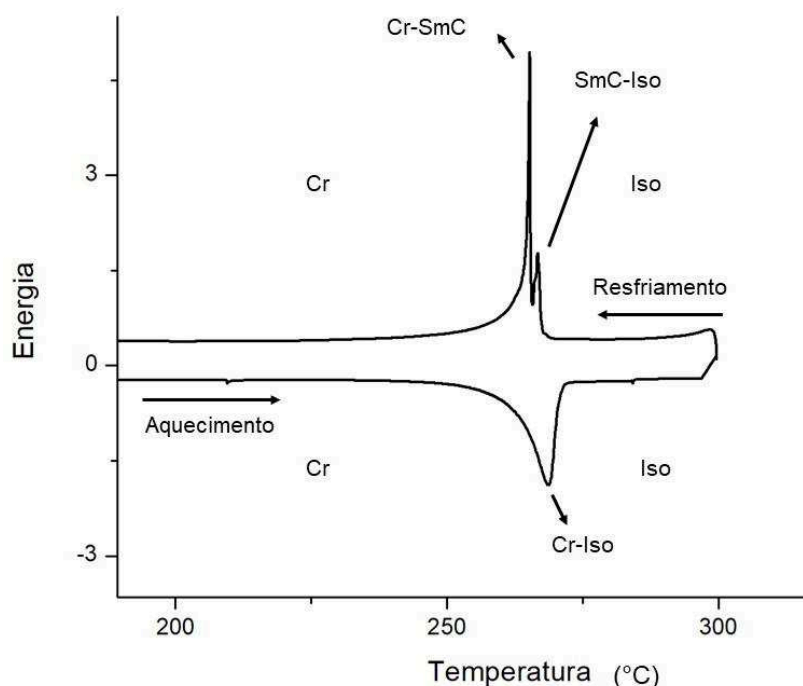
Figura 16: Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP para o composto **13** (20x) obtidas no ciclo de resfriamento da amostra: a) textura *bâtonnets* a 265,5 °C; b) cristalização em 265 °C; c) outra região da amostra a 266 °C apresentando textura do tipo *schlieren*; d) textura *schlieren* a 270 °C em outra região da amostra



As transições térmicas para o composto **13** foram confirmadas por DSC utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 17). Durante a rampa de aquecimento é observado um pico alargado endotérmico em 268,8 °C (36,6 kJ/mol) o que se refere à transição Cr-Iso, porém através do MOLP é visto a formação de uma curta faixa de mesofase, resultando nesse caso, na sobreposição dos sinais. No resfriamento, partindo do líquido isotrópico, um pico exotérmico é visto em 267,3 °C (3,9 kJ/mol) referente à transição Iso-SmC, nesse caso já é possível observar que o pico referente a transição Iso-SmC se encontra separado do pico de cristalização, mostrando uma faixa de mesomorfismo, mesmo que pequena. A variação de entalpia vista nessa transição é tipicamente encontrada para mesofases do tipo Sm convencional,³⁸ portanto com os dados obtidos através do DSC e das texturas observadas no MOLP podemos atribuir ao mesógeno que sua mesofase de fato é uma SmC e confirmar o que já foi reportado. Ainda na Figura 17 é visto um pico exotérmico

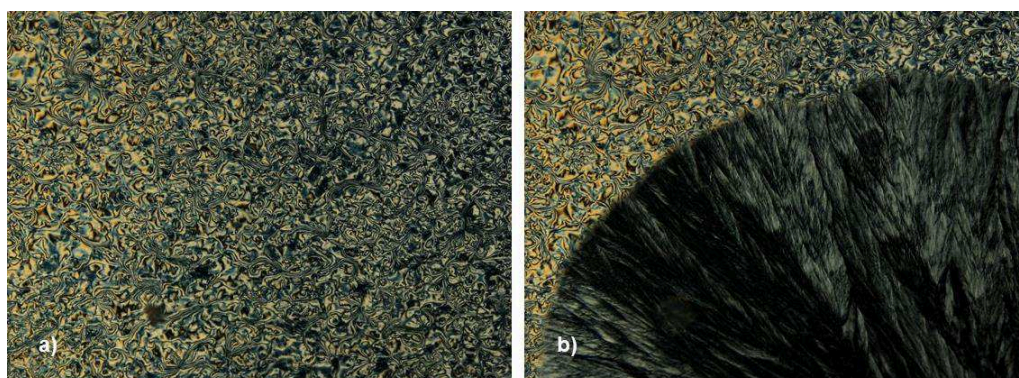
em 265,4 °C (15,9 kJ/mol) referente à transição SmC-Cr indicando a cristalização do nosso composto.

Figura 17: Termograma de DSC para o composto **13** a 10 °C/min



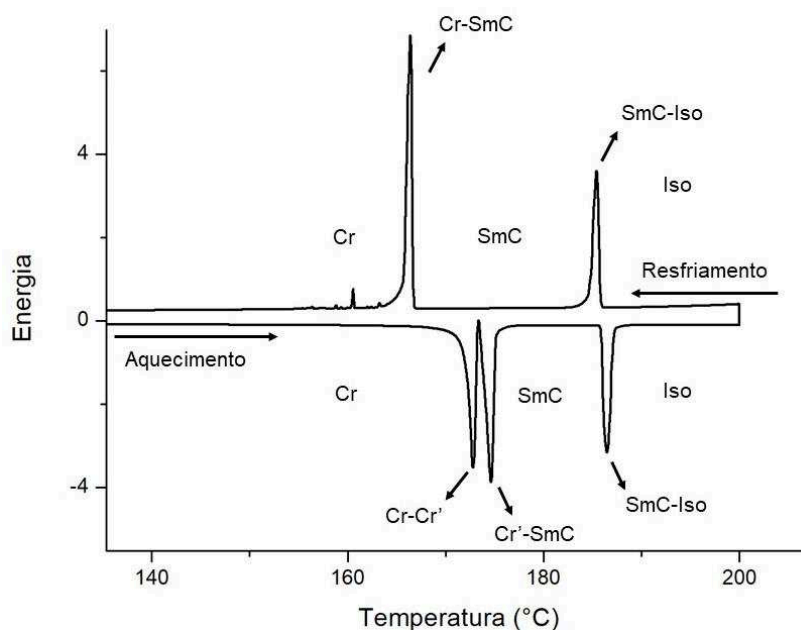
Para o composto **14c**, foi observado também a aparição de uma transição de mesofase possuindo característica de SmC. A Figura 18 nos mostra diferentes fotomicrografias tiradas do dímero gêmeo durante o resfriamento do material, onde é possível observar na Figura 18a a formação de uma textura *schlieren* enquanto que a Figura 18b mostra o momento da cristalização. Diferentemente do composto **13**, a textura da mesofase se manteve igual por toda a extensão da amostra observada.

Figura 18: Fotomicrografias das texturas observadas no MOLP para o composto **14c** (10x) obtidas no ciclo de resfriamento a uma taxa de 10 °C/min: a) textura *schlieren* a 168,8 °C; b) cristalização em 159,0 °C



As transições térmicas para o composto **14c** foram confirmadas por DSC utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 19). Durante a rampa de aquecimento foi possível observar um sinal endotérmico em 172,8 °C (22,4 kJ/mol) referente a uma transição Cr-Cr' e em 174,4 °C (22,8 kJ/mol), pertencente à transição do tipo Cr-SmC seguido de um sinal em 186,5 °C (17,7 kJ/mol) correspondente à transição SmC-Iso. No resfriamento, partindo do líquido isotrópico foi visto um sinal exotérmico em 185,4 °C (17,7 kJ/mol) pertencente à transição Iso-SmC seguido de 166,4 °C (43,4 kJ/mol) referente à transição SmC-Cr indicando a cristalização do composto. É possível notarmos que o somatório das áreas dos dois picos em 172,8 e 174,4 °C resulta aproximadamente na mesma variação de entalpia que o sinal exotérmico em 166,4 °C, dessa forma podemos atribuir que se tratam da mesma transição.

Figura 19: Termograma de DSC para o composto **14c** a 10 °C/min



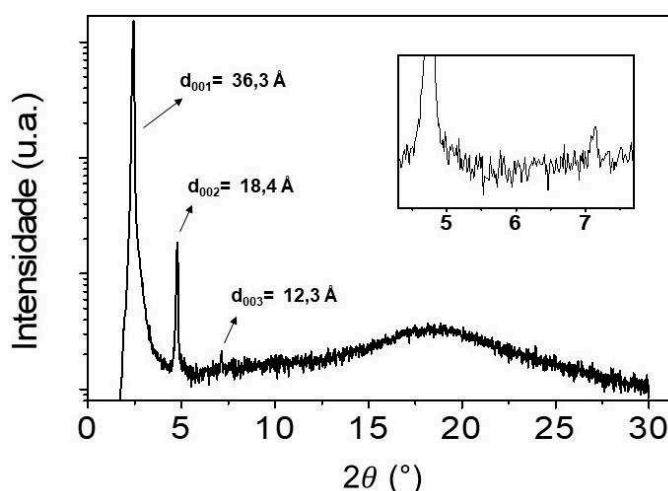
A mesofase SmC típica de cristais líquidos convencionais geralmente possui valores de energia de transição SmC-Iso em até 10 kJ/mol, porém foi visto para o composto **14c** uma variação de energia maior que o usual. Através da literatura, podemos observar que para os dímeros gêmeos, a faixa de ΔH pode variar entre 15 a 25 kJ/mol^{39,40} dessa forma, essa característica pode ser atribuída ao mesógeno nos informando que a transição de mesofase obtida pode ser uma SmC não-convencional. Os valores obtidos da variação de entalpia nos dão a ideia de que o composto **14c** possui um sistema mais organizado em relação aos calamíticos convencionais

resultando em um empacotamento mais eficiente da mesofase sendo necessário fornecer mais energia para que haja a transição para o líquido isotrópico.

A análise termogravimétrica (TGA) mostrou para os mesógenos suas estabilidades térmicas, sendo que para o composto **13** a temperatura de decomposição obtida foi de 380 °C enquanto que para o composto **14c**, a decomposição se mostrou em 300 °C. Desta forma podemos afirmar que a molécula constituída do anel aromático é mais estável termicamente comparada ao dímero que possui a piperazina como centro.

A análise de Difratomia de Raios X (DRX) foi feita durante o resfriamento da amostra partindo do líquido isotrópico. Para o cristal líquido inédito (**14c**) o difratograma apresentado na Figura 20 mostra três picos em baixo ângulo, sendo atribuído às reflexões (001), (002) e (003). A razão encontrada entre d_{001} e os demais picos é dada por números inteiros (1:2:3) indicando organizações do tipo lamelar, característica de mesofase esméctica. As organizações colunares são vistas quando a razão dos picos é dada por valores de raízes que não resultam em números inteiros, como por exemplo $1:\sqrt{3}:\sqrt{7}...$ ² As observações feitas através da técnica de Raios X pode corroborar com o observado em MOLP, nos permitindo atribuir a mesofase observada como sendo SmC.

Figura 20: Difrátograma do composto **14c** a 180 °C, temperatura da mesofase. A região ampliada é correspondente ao pico d_{003}

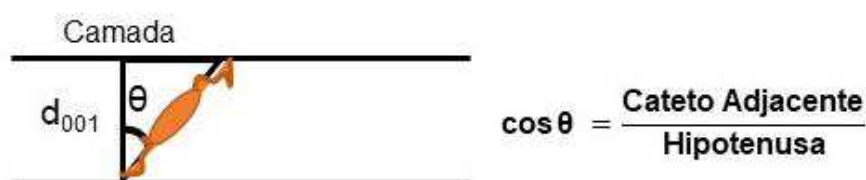


O interessante de ser analisado no difratograma do composto **14c** é o pico de maior intensidade em baixo ângulo que nos dá a informação do espaçamento entre as camadas da mesofase e conseqüentemente o tamanho da molécula. Essa

distância d é obtida aplicando a lei de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) onde θ é o ângulo observado de difração dos picos, λ é o comprimento de onda de raios x e n é um número inteiro de comprimento de onda.⁴¹

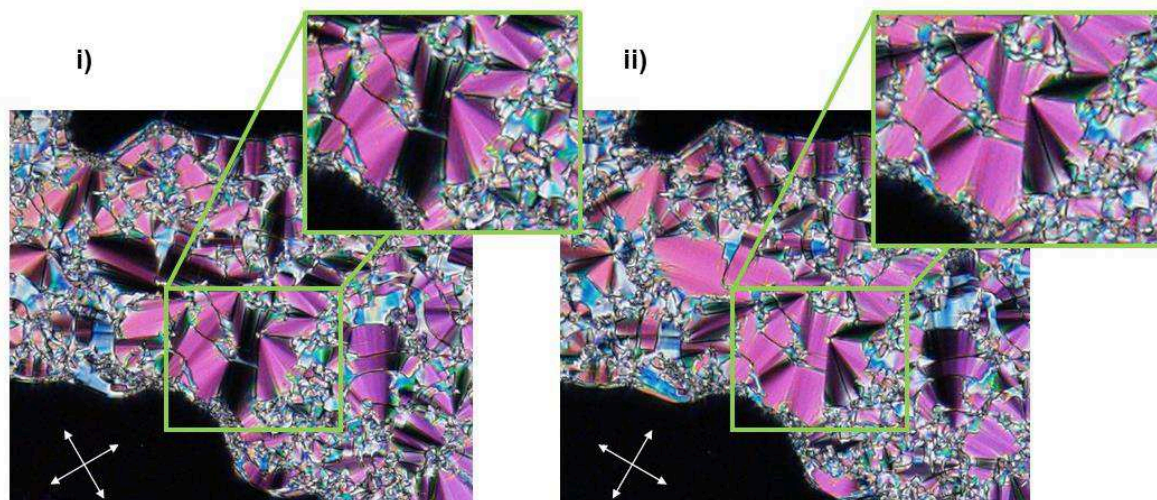
O primeiro pico d_{001} nos dá a informação de que o tamanho da molécula é de 36,3 Å, contudo ao ser feito um valor teórico estimado utilizando o *software* Chem3D Pro 12.0 é visto que, se for adotado a conformação em cadeira da piperazina resultando em uma estrutura linear, o tamanho totalmente estendido obtido para a molécula é de 63,3 Å. Sabendo que a mesofase obtida pode se tratar de uma SmC, os mesógenos apresentam um ângulo de inclinação relacionado ao plano das camadas, ao fazermos uma relação do valor teórico do mesógeno totalmente estendido com o valor do tamanho da camada obtido no difratograma, encontramos o ângulo aproximado de inclinação dos mesógenos. Porém, o ângulo visto é de 55,0° o que resultaria em uma inclinação maior que o esperado (máximo de 45°) deixando a molécula quase deitada. A Figura 21 mostra a relação trigonométrica utilizada para a obtenção do ângulo teórico.

Figura 21: Representação da relação trigonométrica utilizada para a obtenção do ângulo teórico



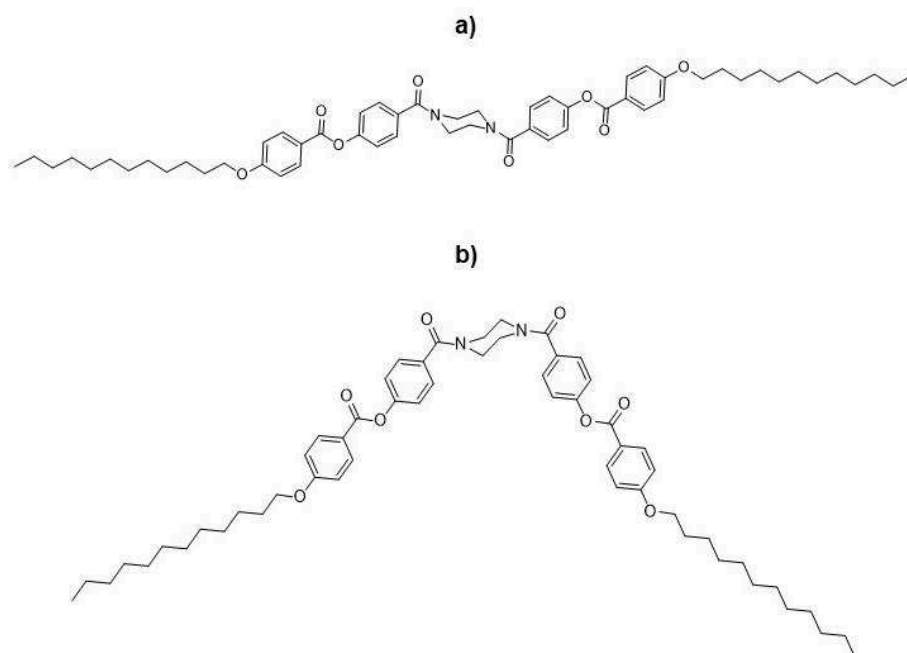
Partindo do pressuposto que o mesógeno não poderia se encontrar tão inclinado na camada, foram feitas análises ópticas com as moléculas em alinhamento planar, através do MOLP. O ângulo dos polarizadores foi variado de -45° a +45° para obtermos informações aproximadas sobre o ângulo óptico (θ_{opt}) de inclinação das moléculas na mesofase. Ao alterarmos a angulação dos polarizadores de -30° (i) a +30° (ii), podemos observar a presença de domínios com menor e maior birrefringência como vistos na Figura 22.

Figura 22: Fotomicrografias para o composto **14c** alinhado planarmente (**10x**) em 166 °C apresentando textura *fan-shaped* com polarizadores em -30° e +30°



De acordo com o que foi visto na literatura para a formação da mesofase SmC nos dímeros gêmeos, a inclinação é observada apenas na metade do mesógeno curvado.²⁰ A partir do ângulo óptico obtido ($\theta_{\text{opt}} = 30^\circ$), comparando o valor calculado teoricamente de 55° podemos supor que a molécula não está totalmente estendida na camada. Sendo assim, foi feito novamente o estudo teórico considerando-a curvada o que resultou em uma molécula em conformação de cadeira com os conectores éster virados para o mesmo lado, apresentando um tamanho de 50,6 Å. Com isso, o ângulo agora mudaria para $44,2^\circ$ trazendo para um valor mais plausível de inclinação. Ao fazermos a relação do tamanho do mesógeno a partir do dado obtido na análise planar é possível obter um valor de 41,9 Å, indicando que a molécula além de curvada pode estar dobrada. Relacionando este valor ao calculado no *software* para o mesógeno curvado, se tem uma diferença de 8,7 Å, essa diferença pode estar relacionada a fatores conformacionais tanto da piperazina, quanto da cadeia alcóxi flexível, além disso, esse valor de 8,7 Å pode estar relacionado à interdigitação das cadeias entre as camadas (cadeias alquílicas entrelaçadas), trazendo uma certa coerência ao sistema proposto. A Figura 23 representa as estruturas do composto **14c** onde **a** é visto como um mesógeno estendido e **b** como um mesógeno curvado.

Figura 23: Representação da estrutura do composto **14c**, onde **a)** mesógeno linear e **b)** mesógeno curvado



Ao ser feita a comparação com as moléculas estudadas podemos notar que partindo de um centro rígido foi possível obter um comportamento mesomórfico apenas com três anéis aromáticos, porém ao levarmos para o extremo utilizando cadeias alifáticas como unidades centrais com dois ou quatro anéis rígidos, a indução da mesofase foi suprimida. Quando feita a junção de um intermediário entre os extremos, possuindo quatro anéis aromáticos e um anel alifático dando flexibilidade ao centro, porém com menos graus de liberdade, foi possível obtermos um cristal líquido com comportamento interessante e características estruturais até então não vistas na literatura.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusão

Foram planejados e sintetizados com êxito dez compostos dímeros gêmeos variando a sua flexibilidade ao utilizar como unidade central o 1,4-diaminobenzeno, piperazina, etilenodiamina e 1,9-diaminononano. As propriedades térmicas e mesomórficas das moléculas que apresentaram comportamento líquido-cristalino foram estudadas através de MOLP, DSC, TGA e DRX.

As rotas sintéticas adotadas para a obtenção dos compostos intermediários e formação das amidas se mostraram satisfatórias para a síntese dos dímeros gêmeos resultando em bons rendimentos. As moléculas foram caracterizadas por técnicas de ponto de fusão, IV, RMN- ^1H e ^{13}C .

Dois compostos finais, **13** e **14c**, apresentaram propriedades líquido-cristalinas com texturas do tipo SmC, sendo uma inédita. A organização do mesógeno **14c** se mostrou diferente do esperado possuindo característica de SmC de dímeros curvados.

O emprego de apenas dois anéis aromáticos às demais séries juntamente das amidas escolhidas como grupos conectores mostraram suprimir o comportamento mesomórfico por falta de rigidez e forte interação intermolecular.

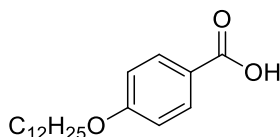
6.2 Perspectivas

- ❖ Sintetizar compostos derivados da piperazina com diferentes tamanhos nas cadeias terminais para a indução de novas mesofases;
- ❖ Sintetizar compostos com a adição de mais um anel aromático aos braços laterais das moléculas estudadas para analisar suas influências;
- ❖ Fazer estudos de luminescência de dímeros gêmeos utilizando o heterociclo 1,3,4-oxadiazol

7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

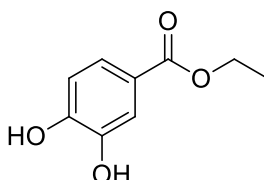
7.1 Compostos intermediários

Ácido 4-dodeciloxibenzoico (7a)



Em um balão de fundo redondo de 500 mL equipado com condensador foram adicionados 6,00 g (39,43 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metila, 9,90 g (71,74 mmol) de K_2CO_3 , 8,0 mL (33,32 mmol) de 1-bromododecano e 200 mL de butanona. A mistura heterogênea ficou sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Passado este momento, o K_2CO_3 foi filtrado e lavado com butanona quente e o filtrado foi rotaevaporado obtendo-se um óleo. No mesmo balão, juntamente do produto obtido na etapa anterior, foram adicionados 6,0 g (107,14 mmol) de KOH, 150 mL de etanol e 50 mL de água. A solução ficou sob refluxo com agitação magnética por 12 horas. Por fim, o sistema foi vertido em 200 mL de água/gelo o qual foi acidificado até $pH \approx 1$ com solução 10 % de HCl resultando na formação de um precipitado. O sólido foi filtrado e recristalizado em etanol obtendo um sólido branco. **Rendimento:** 9,90 g (82 %, $MM = 306 \text{ g.mol}^{-1}$) **P.F.:** Cr – 94 °C – SmA – 130 °C – N – 137 °C – Iso (Lit.: Cr – 95 °C – SmA – 129 °C – N – 137 °C – Iso)⁴² **IV** (KBr) cm^{-1} : 2918 (C-H sp^3); 2849 (C-H sp^3); 1686 (C=O); 1256 (C-O); 946 (O-H fora do plano) **RMN- ^1H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm: 8,05 (d, $J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H, Ar); 6,96 (d, $J = 8,8 \text{ Hz}$, 2H, Ar); 4,02 (t, $J = 6,4 \text{ Hz}$, 2H, -OCH₂-); 2,17 (s, 1H, -OH); 1,81 (quint, $J = 6,4 \text{ Hz}$, 2H, -CH₂-); 1,55-1,17 (m, 18H, -CH₂-); 0,88 (t, $J = 6,4 \text{ Hz}$, 3H, -CH₃)

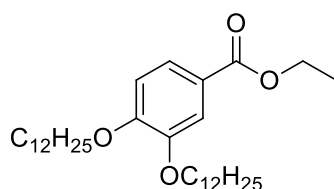
3,4-dihidroxibenzoato de etila (9)



Em um balão de fundo redondo de 250 mL equipado com condensador foram adicionados 5,00 g (32,47 mmol) de ácido 3,4-dihidroxibenzoico, 100 mL de etanol e 1,5 mL de H_2SO_4 . A solução ficou sob refluxo com agitação magnética por 16 horas.

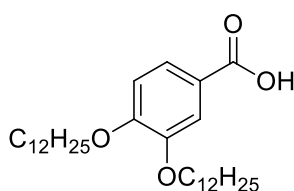
Após este período o solvente foi rotaevaporado e o sólido obtido foi dissolvido em acetato de etila sendo lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio (3 x 20 mL). A fase orgânica foi então seca com Na₂SO₄ e rotaevaporada obtendo um sólido branco o qual foi recristalizado em heptano/acetato de etila (1:4). **Rendimento:** 5,49 g (93 %, MM = 182 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 132 °C – Iso (Lit.: Cr – 129 °C – 130 °C – Iso)⁴³ **IV** (KBr) cm⁻¹: 3498 (O-H); 3267 (O-H); 2982 (C-H sp³); 1684 (C=O); 1293 (C-O) **RMN-¹H** (DMSO – d₆, 200 MHz) δ ppm: 9,76 (s, 1H, -OH); 9,34 (s, 1H, -OH); 7,37 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar); 7,32 (dd, *J* = 8,2 e 2,0 Hz, 1H, Ar); 6,81 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, Ar); 4,23 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H, -OCH₂-); 1,28 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, -CH₃)

3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoato de etila (10)



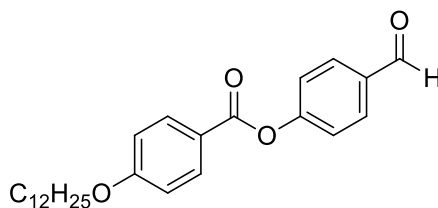
Em um balão de fundo redondo de 200 mL equipado com condensador foram adicionados 2,50 g (13,74 mmol) de 3,4-dihidroxibenzoato de etila, 3,80 g (27,54 mmol) de K₂CO₃, quantidade catalítica do éter 18-coroa-6 e 80 mL de butanona. O sistema ficou sob agitação magnética por 15 minutos. Passado esse tempo, foi adicionado lentamente 8,0 mL (33,32 mmol) de 1-bromododecano e a reação ficou em refluxo com agitação magnética por 24 horas. Após esta etapa o K₂CO₃ foi filtrado e em seguida o solvente rotaevaporado. Foi feita uma recristalização em etanol com o produto obtido resultando em um sólido branco. **Rendimento:** 6,26 g (88 %, MM = 518 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 60 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 2916 (C-H sp³); 2849 (C-H sp³); 1709 (C=O); 1211 (C-O) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 7,64 (dd, *J* = 8,4 e 2,0 Hz, 1H, Ar); 7,54 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar); 6,86 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, Ar); 4,34 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H, -COOCH₂-); 4,04 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, -OCH₂-); 1,83 (quint, *J* = 6,6 Hz, 4H, -CH₂-); 1,38 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, -CH₃); 1,53-1,16 (m, 36H, -CH₂-); 0,88 (t, *J* = 6,3 Hz, 6H, -CH₃)

Ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico (7b)



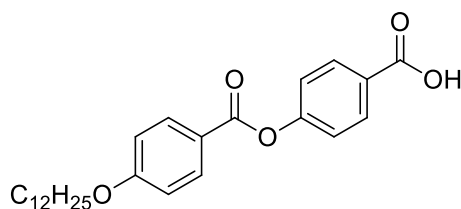
Em um balão de fundo redondo de 500 mL equipado com condensador foram adicionados 6,0 g (11,56 mmol) de 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoato de etila, 0,97 g (17,32 mmol) de KOH, 150 mL de etanol e 50 mL de água. O meio reacional ficou sob refluxo com agitação magnética por 12 horas. Passado esse tempo o sistema foi vertido em 200 mL de água/gelo o qual foi acidificado até pH \approx 1 com solução 10 % de HCl resultando na formação de um precipitado branco o qual foi filtrado. **Rendimento:** 5,11 g (90 %, MM = 490 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 118,8 °C – 119 °C – Iso (Lit: Cr – 119,5 °C – 120,5 °C – Iso)⁴⁴ **IV** (KBr) cm⁻¹: 2916 (C-H sp³); 2849 (C-H sp³); 1670 (C=O); 1278 (C-O); 940 (O-H fora do plano) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 7,71 (dd, J = 8,1 Hz e 1,3 Hz, 1H, Ar); 7,58 (d, J = 1,3 Hz, 1H, Ar); 6,89 (d, J = 8,1 Hz, 1H, Ar); 4,19 – 3,94 (m, 4H, -OCH₂-); 2,01 – 1,70 (m, 4H, -CH₂-); 1,61 – 1,12 (m, 36H, -CH₂-); 0,88 (t, J = 5,8 Hz, 6H, -CH₃)

4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzaldeído (12)



Em um balão de duas bocas de 100 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 1,54 g (5,03 mmol) do ácido 4-dodeciloxibenzoico, 0,58 g (4,79 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído e 0,06 g (0,50 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP), em seguida foi adicionado 1,14 g (5,53 mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) dissolvido em 40 mL de CH₂Cl₂ seco. O sistema ficou sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Passado este momento foi feita uma filtração, isolando o subproduto da reação (DHU), o solvente do filtrado foi rotaevaporado. Para a purificação do sólido, foi feito uma coluna cromatográfica em CH₂Cl₂:hexano (90:10) obtendo um sólido branco. **Rendimento:** 1,28 g (65 %, MM = 410 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 66 °C – 74 °C – Iso (Lit: Cr – 64 °C – 69,5 °C – Iso)³² **IV** (KBr) cm⁻¹: 2916 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1725 (C=O éster); 1699 (C=O aldeído); 1268 (C-O) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 10,02 (s, 1H, HC=O); 8,14 (d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar); 7,97 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar); 7,40 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar); 6,98 (d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar); 4,05 (t, J = 6,4 Hz, 2H, -OCH₂-); 1,83 (quint, J = 6,4 Hz, 2H, -CH₂-); 1,65-1,16 (m, 18H, -CH₂-); 0,88 (t, J = 6,3 Hz, 3H, -CH₃)

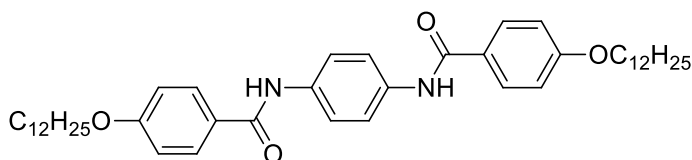
Ácido 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzoico (7c)



Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 1,26 g (3,09 mmol) de 4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)benzaldeído, 30 mL de acetona e 5 mL de THF, o sistema ficou sob agitação até que houvesse total dissolução do sólido. Em seguida foi adicionado 0,58 g (3,70 mmol) de KMnO_4 e o meio reacional foi mantido a temperatura ambiente por 4,5 horas. Após este tempo, foi adicionado 5,0 mL de solução saturada de NaHSO_3 e 10 mL de água mantendo em agitação a temperatura ambiente por meia hora. Passado este momento, o sistema foi vertido em 50 mL de uma solução 10 % de HCl permanecendo em agitação por mais meia hora a temperatura ambiente. Por fim, houve a formação de um precipitado branco o qual foi filtrado e recristalizado em isopropanol. **Rendimento:** 1,15 g (88 %, MM = 426 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 121 °C – SmC – 206 °C – N – 214 °C – Iso (Lit: 120 °C – SmC – 209 °C – N – 220,5 °C)⁴⁵ **IV** (KBr) cm^{-1} : 2918 (C-H sp^3); 2851 (C-H sp^3); 1733 (C=O éster); 1688 (C=O ácido); 1258 (C-O éster); 1162 (C-O ácido); 1007 (O-H fora do plano) **RMN-¹H** (CDCl_3 , 200 MHz) δ ppm: 8,19 (d, J = 8,0 Hz, 2H, Ar); 8,15 (d, J = 7,9 Hz, 2H, Ar); 7,33 (d, J = 8,0 Hz, 2H, Ar); 6,99 (d, J = 7,9 Hz, 2H, Ar); 4,05 (t, J = 6,8 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$); 2,02 – 1,69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1,64 – 1,15 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$); 0,88 (t, J = 5,5 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

7.2 Compostos finais

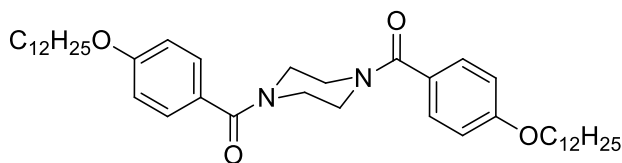
N,N'-di(4-dodeciloxi)benzoil-1,4-diaminobenzeno (13)



Em um balão de duas bocas de 100 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,98 g (3,21 mmol) de ácido 4-dodeciloxibenzoico, 1,2 mL (6,42 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 40 mL de CH_2Cl_2 seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4

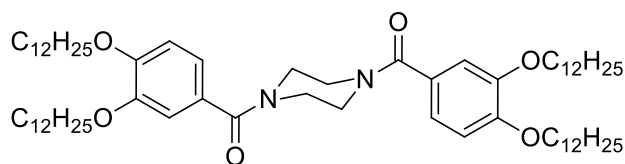
horas. Após essa etapa o sistema passou por uma microdestilação seguido da adição de 0,16 g (1,46 mmol) de 1,4-diaminobenzeno e 30 mL de piridina seca, mantendo-se sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Passado este momento o meio reacional foi vertido em água e acidificado, com uma solução 20 % de HCl, até pH \approx 3 resultando na formação de um precipitado marrom, o qual foi macerado a quente em tolueno. **Rendimento:** 0,61 g (61 %, MM = 685 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 266,6 °C – SmC – 269 °C – Iso (lit.: Cr – 272 °C – SmC – 274 °C – Iso)⁶ **IV** (KBr) cm⁻¹: 3345 (N-H); 2920 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1642 (C=O); 1609 (N-H); 846 – 817 (Ar *p*-dissubstituído) **RMN-¹H** (CDCl₃ + CF₃COOD, 200 MHz) δ ppm: 7,82 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar); 7,57 (s, 4H, Ar); 7,04 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar); 4,09 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H, -OCH₂-); 1,84 (quint, *J* = 6,3 Hz, 4H, -CH₂-); 1,57-1,17 (m, 36H, -CH₂-); 0,89 (t, *J* = 5,9 Hz, 6H, -CH₃)

***N,N'*-di(4-dodeciloxi)benzoilpiperazina (14a)**



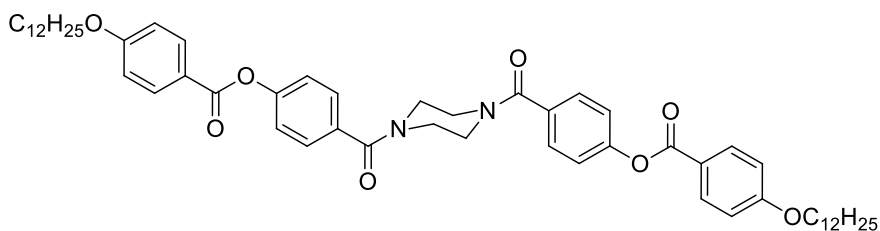
Em um balão de duas bocas de 50 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,51 g (1,66 mmol) de ácido 4-dodeciloxi benzoico, 0,3 mL (3,32 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4 horas. Após este momento foi feito uma microdestilação seguido da adição de 0,06 g (0,75 mmol) da piperazina e 15 mL de piridina seca, o meio reacional ficou sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Passado esse tempo, o sistema foi vertido em água e acidificado até pH \approx 2 utilizando uma solução de 20 % de HCl resultando na formação de um precipitado bege. Para a purificação do sólido foi feito uma coluna cromatográfica em CH₂Cl₂:metanol (97:3) obtendo um sólido de branco. **Rendimento:** 0,24 g (48 %, MM = 663 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 144 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 2918 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1623 (C=O) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 7,38 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar); 6,90 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, Ar); 3,97 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H, -OCH₂-); 3,64 (s, 8H, -N-CH₂-); 1,79 (quint, *J* = 6,5 Hz, 4H, -CH₂-); 1,66-1,12 (m, 36H, -CH₂-); 0,88 (t, *J* = 5,6 Hz, 6H, -CH₃) **RMN-¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 170,8; 160,8; 129,4; 127,0; 114,5; 68,3; 32,1; 29,8; 26,1; 22,8; 14,3

***N,N'*-di[3,4-*bis*(dodeciloxi)]benzoilpiperazina (14b)**



Em um balão de duas bocas de 50 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,52 g (1,07 mmol) de ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico, 0,2 mL (2,13 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética por 4 horas a temperatura ambiente. Passado este tempo foi feito uma microdestilação seguido da adição de 0,04 g (0,48 mmol) da piperazina e 15 mL de piridina seca, a reação ficou sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Após essa etapa o sistema foi vertido em água e acidificado até pH \approx 2 com solução 20 % de HCl resultando na precipitação de um sólido de coloração bege. Para a purificação do sólido, foi feito coluna cromatográfica em CH₂Cl₂:metanol (97:3) obtendo um sólido branco. **Rendimento:** 0,33 g (66 %, MM = 1031 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 99 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 2918 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1629 (C=O); **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 6,98 (s, 2H, Ar); 6,96 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar); 6,85 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar); 4,10 – 3,90 (m, 8H, -OCH₂-); 3,65 (s, 8H, -NCH₂-); 1,81 (quint, J = 6,6 Hz, 8H, -CH₂-); 1,52 – 1,13 (m, 72H, -CH₂-); 0,88 (t, J = 5,8 Hz, 12H, -CH₃)

***N,N'*-di[4-(4-dodeciloxi)benzoiloxi]benzoilpiperazina (14c)**

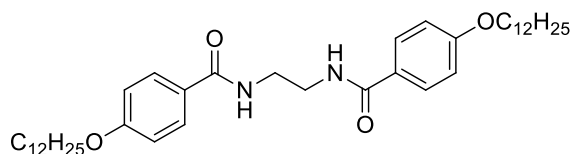


Em um balão de duas bocas de 50 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,48 g (1,13 mmol) do ácido 4-(4-dodeciloxi)benzoiloxi)benzoico, 0,2 mL (2,26 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética por 4 horas a temperatura ambiente. Passado este tempo foi feito uma microdestilação seguido da adição de 0,04 g (0,51 mmol) da piperazina e 15 mL de piridina seca, a reação ficou sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Após essa etapa o sistema foi

vertido em água e acidificado até pH \approx 2 com solução 20 % de HCl resultando na precipitação de um sólido de coloração bege. Para a purificação do sólido, foi feito coluna cromatográfica em CH₂Cl₂:metanol (97:3) obtendo-se um sólido branco.

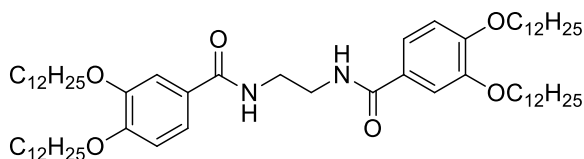
Rendimento: 0,34 g (74 %, MM = 903 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 166 °C – SmC – 185,5 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 2918 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1739 (C=O éster); 1615 (C=O amida) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 8,14 (d, J = 8,0 Hz, 4H, Ar); 7,51 (d, J = 7,9 Hz, 4H, Ar); 7,29 (d, J = 8,0 Hz, 4H, Ar); 6,98 (d, J = 7,9 Hz, 4H, Ar); 4,05 (t, J = 6,2 Hz, 4H, -OCH₂-); 3,70 (s, 8H, -NCH₂-); 1,83 (quint, J = 6,2 Hz, 4H, -CH₂-); 1,66-1,06 (m, 36H, -CH₂-); 0,89 (t, J = 5,4 Hz, 6H, -CH₃)

***N,N'*-di(4-dodeciloxi)benzoiletlenodiamina (15a)**



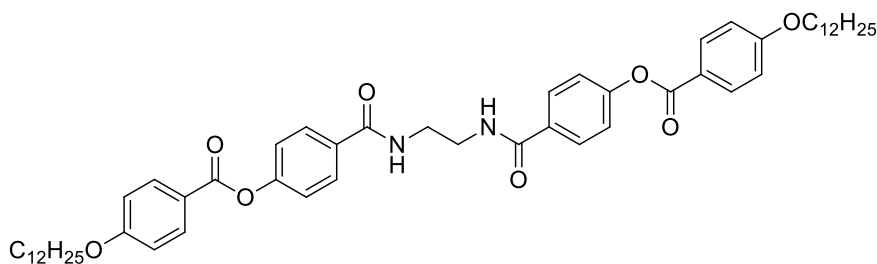
Em um balão de duas bocas de 50 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,53 g (1,73 mmol) do ácido 4-dodeciloxi benzoico, 0,3 mL (3,45 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4 horas. Passado este tempo o sistema passou por uma microdestilação seguido da adição de 0,05 mL (0,78 mmol) de etilenodiamina e 15 mL de piridina seca, o meio reacional ficou sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Após esse processo o sistema foi vertido em água e acidificado com uma solução 20 % de HCl até pH \approx 3 resultando na formação de um precipitado bege. Para a purificação do composto, foi feita uma maceração a quente em metanol. **Rendimento:** 0,33 g (66 %, MM = 637 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 187 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 3343 (N-H); 2918 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1631 (C=O); 1550 (N-H) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 7,76 (d, J = 8,7 Hz, 4H, Ar); 7,07 (s, 2H, -NH); 6,90 (d, J = 8,7 Hz, 4H, Ar); 3,98 (t, J = 6,8 Hz, 4H, -OCH₂-); 3,68 (s, 4H, -NCH₂-); 1,78 (quint, J = 6,8 Hz, 4H, -CH₂-); 1,67-1,10 (m, 36H, -CH₂-); 0,88 (t, J = 6,3 Hz, 6H, -CH₃)

***N,N'*-di[3,4-*bis*(dodeciloxi)]benzoiletlenodiamina (15b)**



Em um balão de duas bocas de 100 mL acoplado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 1,62 g (3,30 mmol) do ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico, 0,6 mL (6,59 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 40 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4 horas. Após este momento o sistema passou por uma microdestilação seguido da adição de 0,1 mL (1,50 mmol) de etilenodiamina e 30 mL de piridina seca ficando sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Passado este tempo o meio reacional foi vertido em água e acidificado até pH \approx 4 utilizando uma solução de 20 % de HCl resultando na formação de um precipitado o qual foi filtrado e purificado por maceração a quente em metanol resultando em um sólido de cor areia. **Rendimento:** 1,27 g (85 %, MM = 1005 306 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 157 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 3292 (N-H); 2918 (C-H sp³); 2849 (C-H sp³); 1627 (C=O); 1582 (N-H) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 7,39 (s, 2H, Ar); 7,32 (dd, J = 8,1 e 1,6 Hz, 2H, Ar); 7,02 (s, 2H, -NH); 6,85 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar); 4,02 (t, J = 5,8 Hz, 8H, -OCH₂-); 3,67 (s, 4H, -NCH₂-); 1,81 (quint, J = 6,0 Hz, 8H, -CH₂-); 1,63-1,09 (m, 72H, -CH₂-); 0,88 (t, J = 5,3 Hz, 12H -CH₃)

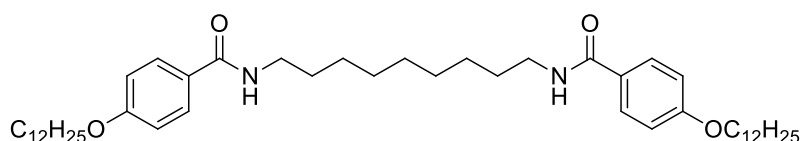
***N,N'*-di[4-(4-dodeciloxi)benzoiloxi]]benzoiletlenodiamina (15c)**



Em um balão de duas bocas de 50 mL equipado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,58 g (1,37 mmol) do ácido 4-(4-dodeciloxi)benzoico, 0,2 mL (2,74 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4 horas. Após essa etapa o sistema passou por uma microdestilação seguido da adição de 0,04 mL (0,62 mmol) de etilenodiamina e 15 mL de piridina seca mantendo-se sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Passado este

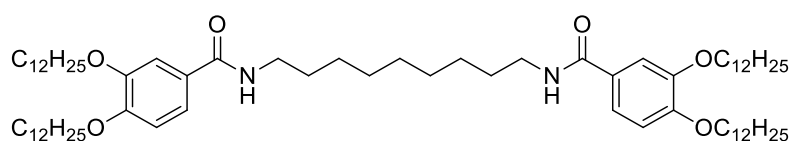
momento o meio reacional foi vertido em água e acidificado, com uma solução 20 % de HCl, até pH \approx 3 resultando na formação de um precipitado bege, o qual passou por uma maceração em acetona. **Rendimento:** 0,28 g (56 %, MM = 877 g.mol⁻¹) **P.F.:** 277 °C **IV** (KBr) cm⁻¹: 3322 (N-H); 2919 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1732 (C=O éster); 1635 (C=O amida); 1258 (C-O) **RMN-¹H** (CDCl₃ + CF₃COOD, 200 MHz) δ ppm: 8,14 (d, J = 8,2 Hz, 4H, Ar); 7,84 (d, J = 8,3 Hz, 4H, Ar); 7,32 (d, J = 8,2 Hz, 4H, Ar); 7,03 (d, J = 8,3 Hz, 4H, Ar); 4,10 (t, J = 6,0 Hz, 4H, -OCH₂-); 3,85 (s, 4H, -NCH₂-); 1,85 (quint, J = 6,0 Hz, 4H, -CH₂-); 1,61 – 1,14 (m, 36H, -CH₂-); 0,89 (t, J = 5,3, 6H, -CH₃)

***N,N'*-di(4-dodeciloxi)benzoil-1,9-diaminononano (16a)**



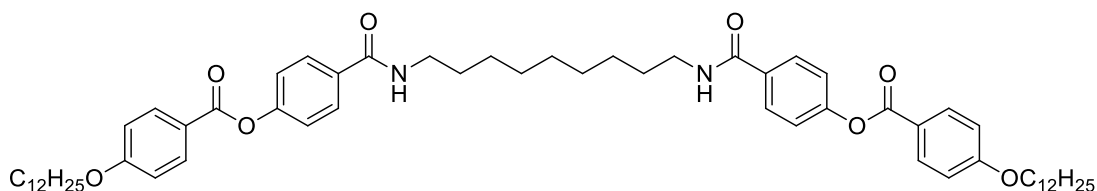
Em um balão de duas bocas de 50 mL acoplado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,46 g (1,50 mmol) de ácido 4-dodeciloxi benzoico, 0,3 mL (3,00 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4 horas. Passado esse tempo, foi feita uma microdestilação seguido da adição de 0,11 g (0,68 mmol) de 1,9-diaminononano e 15 mL de piridina seca, o meio reacional ficou sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Após esse momento, o sistema foi vertido em água e acidificado com solução de HCl 20 % até pH \approx 3 resultando na formação de um precipitado bege. A purificação do sólido foi feita através de uma maceração a quente em metanol. **Rendimento:** 0,37 g (74 %, MM = 735 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 138 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 3332 (N-H); 2918 (C-H sp³); 2851 (C-H sp³); 1633 (C=O); 1611 (N-H) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 7,70 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar) 6,89 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar); 6,06 (t, J = 6,0 Hz, 2H, -NH); 3,98 (t, J = 6,4 Hz, 4H, -OCH₂-); 3,42 (q, J = 6,0 Hz, 4H, -NCH₂-); 1,79 (quint, J = 6,4 Hz, 4H, -CH₂-); 1,53-1,12 (m, 50H, -CH₂-); 0,88 (t, J = 6,0 Hz, 6H, -CH₃)

***N,N'*-di[3,4-bis(dodeciloxi)]benzoil-1,9-diaminononano (16b)**



Em um balão de duas bocas de 50 mL acoplado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,49 g (1,00 mmol) do ácido 3,4-*bis*(dodeciloibenzoico), 0,2 mL (2,00 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4 horas. Após esse momento, o sistema passou por uma microdestilação seguido da adição de 0,07 g (0,45 mmol) de 1,9-diaminononano e 15 mL de piridina seca o qual foi mantido refluxo com agitação magnética por 24 horas. Passado esse tempo o meio reacional foi vertido em água e acidificado até pH \approx 2 utilizando uma solução de 20 % de HCl resultando na formação de um precipitado o qual foi filtrado e macerado a quente em metanol, obtendo um sólido marrom. **Rendimento:** 0,25 g (51 %, MM = 1103 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 123 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 3277 (N-H); 2920 (C-H sp³); 2849 (C-H sp³); 1633 (C=O); 1601 (N-H) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 7,39 (s, 2H, Ar); 7,23 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar); 6,84 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar); 6,08 (t, J = 6,0 Hz, 2H, -NH); 4,15 – 3,88 (m, 8H, -OCH₂-); 3,42 (q, J = 6,0 Hz, 4H, -NCH₂-); 1,92 – 1,10 (m, 94H, -CH₂-); 0,88 (t, J = 5,8 Hz, 12H, -CH₃)

***N,N'*-di[4-(4-dodeciloibenzoiloxi)]benzoil-1,9-diaminononano (16c)**



Em um balão de duas bocas de 50 mL acoplado com entrada de gás e sob atmosfera de argônio foram adicionados 0,48 g (1,12 mmol) de ácido 4-(4-dodeciloibenzoiloxi)benzoico, 0,2 mL (2,25 mmol) de cloreto de oxalila, 1 gota de DMF e 20 mL de CH₂Cl₂ seco, a reação ficou sob agitação magnética a temperatura ambiente por 4 horas. Passado esse tempo, foi feito uma microdestilação seguido da adição de 0,08 g (0,51 mmol) de 1,9-diaminononano e 15 mL de piridina seca, o meio reacional ficou sob refluxo com agitação magnética por 24 horas. Após essa etapa, o sistema foi vertido em água e acidificado com solução de HCl 20 % até pH \approx 3 resultando na formação de um precipitado marrom o qual foi purificado através de uma maceração a quente em acetona. **Rendimento:** 0,31 g (62 %, MM = 975 g.mol⁻¹) **P.F.:** Cr – 186 °C – Iso **IV** (KBr) cm⁻¹: 3312 (N-H); 2918 (C-H sp³); 2849 (C-H sp³); 1729 (C=O éster); 1635 (C=O amida); 1607 (N-H); 1291 (C-O) **RMN-¹H** (CDCl₃, 200 MHz) δ ppm: 8,12 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar); 7,83 (d, J = 8,7 Hz, 4H, Ar); 7,26 (d, J = 8,6 Hz,

4H, Ar); 6,97 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ar); 6,20 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H, -NH); 4,04 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, -OCH₂-); 3,45 (q, $J = 6,0$ Hz, 4H, -NCH₂-); 1,82 (quint, $J = 6,6$ Hz, 4H, -CH₂-); 1,52-1,17 (m, 50H, -CH₂-); 0,88 (t, $J = 6,3$ Hz, 6H, -CH₃)

8 REFERÊNCIAS

1. Píkin, S. Blinov, L.; **Física al alcance de todos**; Editorial Mir. Moscu; 1982.
2. Demus, D., Goodby, J., Gray G. W., Spiess H. W., Vill, V.; **Handbook of Liquid Crystals**; in 1 (ed. GmbH, W.-V. V.) 17–23; 1998.
3. Chandrasekhar, C.; **Liquid Crystals**; Cambridge University Press; 2 ed; 1992.
4. Blinov, L. M.; **Structure and Properties of Liquid Crystals**; Springer Science; 2011.
5. Tschierske, C.; Non-conventional liquid crystals—the importance of micro-segregation for self-organisation.; **Journal of Materials Chemistry**; 8; 1485–1508; 1998.
6. Mori, A., Itoh, T., Taya, H., Kubo, K., Ujiie, S., Baumeister, U. & Diele, S.; Tropones with mono-, di-, and tri-alkoxyl groups on the benzoyl groups and their benzenoid derivatives.; **Liquid Crystals**; 37; 355–368; 2010.
7. Girotto, E., Eccher, J., Vieira, A. A., Bechtold, I. H. & Gallardo, H.; Luminescent columnar liquid crystals based on 1,3,4-oxadiazole.; **Tetrahedron**; 70; 3355–3360; 2014.
8. Hudson, S. A. & Maitlis, P. M.; Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals With Rodlike Shapes.; **Chemical Reviews**; 93; 861–885; 1993.
9. Wolken, J. J., Brown, G. H.; **Liquid Crystal and Biological Structures**; Academic Press; 1979.
10. Dierking, I.; **Textures of Liquid Crystals**; Wiley-VCH GmbH; 2003.

11. Goodby, J. W.; **Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals, Handbook of Liquid Crystals**; Wiley-VCH GmbH; 1998.
12. Kumar, S.; Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects.; **Chem. Soc. Rev.**; 35; 83–109; 2006.
13. Bisoyi, H. K. & Kumar, S.; Discotic nematic liquid crystals: science and technology.; **Chem. Soc. Rev.**; 39; 264–285; 2010.
14. Corresponding, C. V. Y., Shashikala, I., Rao, D. S. S. & Krishna, S.; Bent-core V-shaped mesogens consisting of salicylaldehyde mesogenic segments: synthesis and characterization of mesomorphic behaviour Bent-core V-shaped mesogens consisting of salicylaldehyde mesogenic segments: synthesis and characterization of mesomor.; **Liquid Crystal**; 31; 1027–1036; 2004.
15. Gallardo, H., Cristiano, R., Vieira, A. A., Neves Filho, R. A. W., Srivastava, R. M. & Bechtold, I. H.; Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals.; **Liquid Crystals**; 35; 857–863; 2008.
16. Srivastava, R. M., Neves Filho, R. A. W., Schneider, R., Vieira, A. A. & Gallardo, H.; Synthesis, optical properties and thermal behaviour of 1,3,4-oxadiazole-based twin dimers.; **Liquid Crystals**; 35; 737–742; 2008.
17. Micutz, M., Pasuk, I. & Ili, M.; Tuning the liquid crystalline properties of palladium (II) metallomesogens: A study of rod-like to disc-like transition in cyclopalladated complexes with N-benzoyl thiourea derivatives.; **Journal of Molecular Liquids**; 243; 151–156; 2017.
18. Pal, S. K. & Kumar, S.; **Liquid Crystal Dimers**; Cambridge University Press; 2017.
19. Kuo, H., Chu-hsuan, I., Sheu, H. & Lai, C. K.; Symmetric mesogenic twins

- derived from salicylaldehydes OR HO OR OH.; **Tetrahedron**; 69; 4226–4235; 2013.
20. Niori, T., Adachi, S. & Watanabe, J.; Smectic mesophase properties of dimeric compounds. 1. Dimeric compounds based on the mesogenic azobenzene unit.; **Liquid Crystals**; 19; 139–148; 1995.
 21. Dawood, A. A., Grossel, M. C., Luckhurst, G. R., Richardson, R. M., Timimi, B. A., Wells, N. J. & Yousif, Y. Z.; Twist-bend nematics, liquid crystal dimers, structure–property relations.; **Liquid Crystals**; 44; 106–126; 2017.
 22. Jin, J.-I., Choi, E.-J., Ryu, S.-C. & Lenz, R. W.; Thermotropic Main Chain Polyesters with Polymethylene Spacers and Their Low Molecular Weight Model Compounds—Odd-Even Effect of Polymethylene Spacers.; **Polymer Journal**; 18; 63–70; 1986.
 23. Ferrarini, A., Luckhurst, G. R., Nordio, P. L. & Roskilly, S. J.; Prediction of the transitional properties of liquid crystal dimers . A molecular field calculation based on the surface tensor parametrization Prediction of the transitional properties of liquid crystal dimers . A molecular field calculation based on the.; **The Journal of Chemical Physics**; 100; 1460–1469; 1994.
 24. Emerson, A. P. J.; Luckhurst, G. R.; On the relative propensities of ether and methylene linkages for liquid crystal formation in calamitics.; **Liquid Crystals**; 10; 861–868; 1991.
 25. Watanabe, K., Tamura, T., Kang, S. & Tokita, M.; Twist bend nematic liquid crystals prepared by one-step condensation of 4-(4-Pentylcyclohexyl) benzoic acid and alkyl diol.; **Liquid Crystals**; 1–7; 2018.
 26. Araya, K., Dunmur, D. A., Grossel, M. C., Luckhurst, G. R. & Sugimura, A.; Flexible dimers as dopants for liquid crystal display mixtures with faster relaxation times; **Journal of Materials Chemistry**; 4675–4689; 2006.
 27. Mao, H., He, Z., Wang, J., Zhang, C., Xie, P. & Zhang, R.; A discotic triphenylene

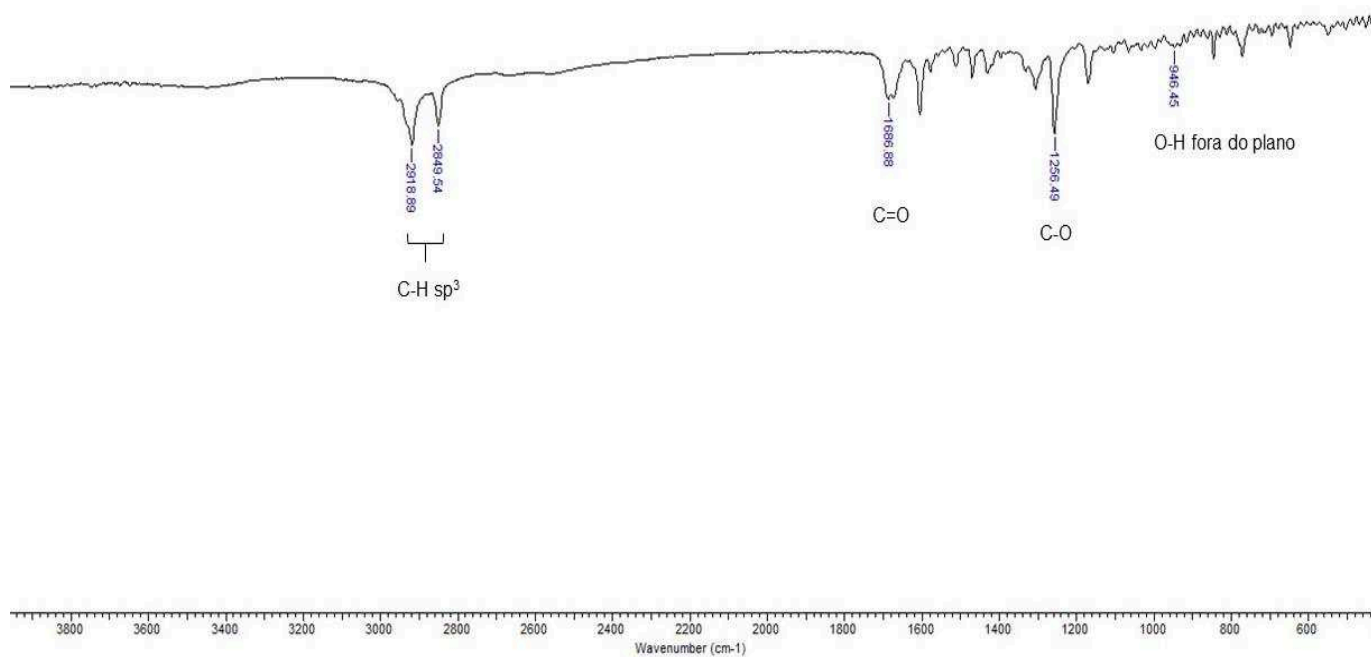
- dimer as organic hole transporting material for electroluminescence devices.; **Journal of Luminescence**; 122–123; 942–945; 2007.
28. Tamba, M. G., Bobrovsky, A., Shibaev, V., Pelzl, G., Baumeister, U. & Weissflog, W.; Photochromic azobenzene functionalised banana–calamitic dimers and trimers: Mesophase behaviour and photo-orientational phenomena.; **Liquid Crystals**; 38; 1531–1550; 2011.
 29. Ratto, C. A. N.; **Planejamento, Síntese e Caracterização de Derivados do 9,10-bis(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)antraceno**; 2015; Dissertação (Mestrado em Química); Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Química, Florianópolis, SC.
 30. McMurry, J.; **Química Orgânica**; Cengage Learning; v.02; 2011.
 31. Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; **Advanced Organic Chemistry-Part A**; Springer Science + Business Media; 2009.
 32. Muhammad, K., Hameed, S., Tan, J. & Liu, R.; Facile synthesis and mesomorphic properties of 4-hydroxybutyl 4-(4-alkoxybenzoyloxy) benzoate mesogens.; **Liquid Crystals**; 38; 333–348; 2011.
 33. Neises, B. & Steglich, W.; Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids.; **Angewandte Chemie International Edition in English**; 17; 522–524; 1978.
 34. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; **Introdução à Espectroscopia**; Cengage Learning; 2010.
 35. Westphal, E.; **Síntese de Cristais Líquidos Funcionalizados Contendo o Heterociclo 1,3,4-Oxadiazol**; 2013; Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Química, Florianópolis, SC.

36. Komatsuzaki, T.; Sakakibara, K.; Hirota, M.; A New Method for Evaluating the Steric Hindrance by Substituent.; **Tetrahedron**; 30; 3309–3312; 1989.
37. S., Lifson; A. T., H. P. D.; Consistent Force Field Studies of Intermolecular Forces in Hydrogen-Bonded Crystals. 1. Carboxylic Acids, Amides, and the C=O...H-Hydrogen Bonds.; **Journal of the American Chemical Society**; 101; 5111–5121; 1979.
38. Tuzimoto, P., Santos, D. M. P. O., Moreira, T. dos S., Cristiano, R., Bechtold, I. H. & Gallardo, H.; Luminescent liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core.; **Liquid Crystals**; 41; 1097–1108; 2014.
39. Watanabe, J., Komura, H. & Niori, T.; Thermotropic liquid crystals of polyesters having a mesogenic 4, 4'-biphenylene unit Smectic mesophase properties and structures in dimeric model compounds.; **Liquid Crystals**; 13; 455–465; 1993.
40. Mandle, R. J., Davis, E. J., Archbold, C. T., Voll, C. C. A., Andrews, J. L., Cowling, S. J. & Goodby, J. W.; Apolar Bimesogens and the Incidence of the Twist – Bend Nematic Phase.; **Chemistry A European Journal**; 21; 8158–8167; 2015.
41. Laschat, S., Baro, A., Steinke, N., Giesselmann, F., Hägele, C., Scalia, G., Judele, R., Kapatsina, E., Sauer, S., Schreivogel, A. & Tosoni, M.; Liquid Crystals Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics Angewandte.; **Angewandte Chemie**; 46; 4832–4887; 2007.
42. Kumar, C. R. S., Jha, A. & Sastry, S. S.; Induced crystal G phase of liquid crystalline amide through inter molecular hydrogen bonding.; **Journal of Non-Crystalline Solids**; 356; 334–339; 2010.
43. Nematollahi, D. & Shayani-jam, H.; Kinetic study of electrochemically induced michael reactions of o-quinones with meldrum's acid derivatives. Synthesis of highly oxygenated catechols; **Journal of Organic Chemistry**; 73; 3428–3434; 2008.

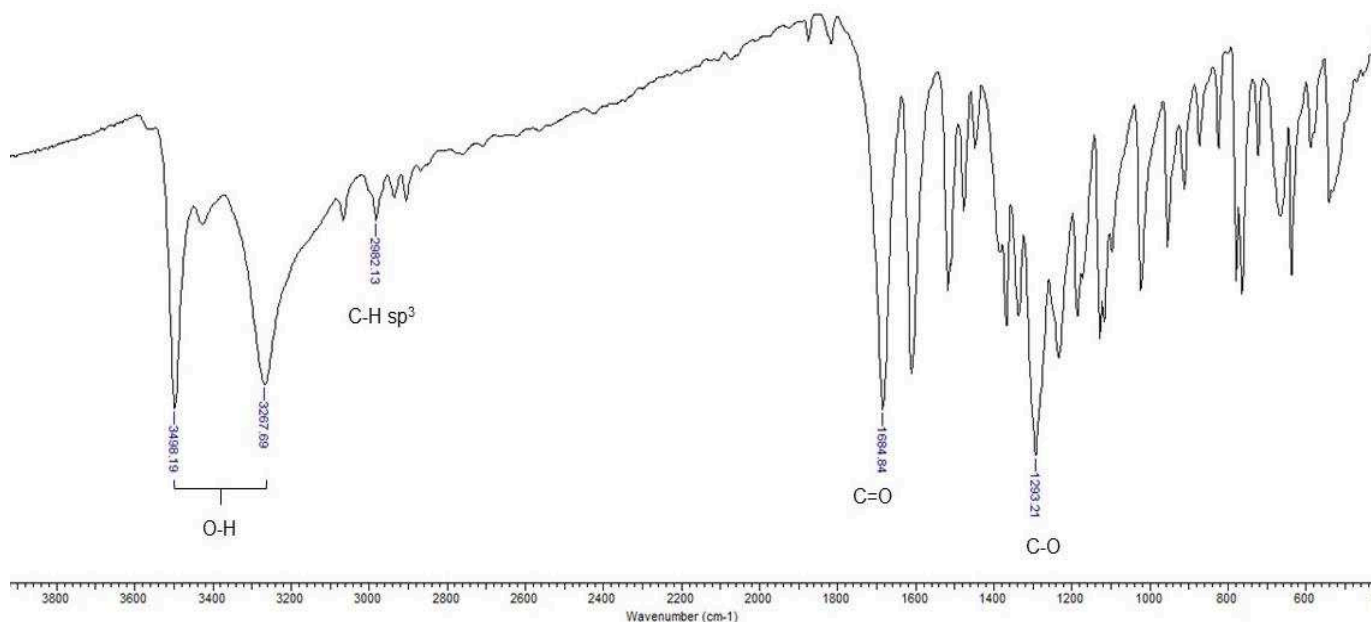
44. Ropponen, J., Nummelin, S. & Rissanen, K.; Bisfunctionalized Janus molecules.; **Organic Letters**; 6; 2495–2497; 2004.
45. Murthy, H. N. S. & Sadashiva, B. K.; Synthesis and mesomorphic properties of unsymmetrical bent-core compounds containing 1,3-phenylene or 2,7-naphthylene as the central unit.; **Liquid Crystals**; 31; 1347–1356; 2004.

Anexos

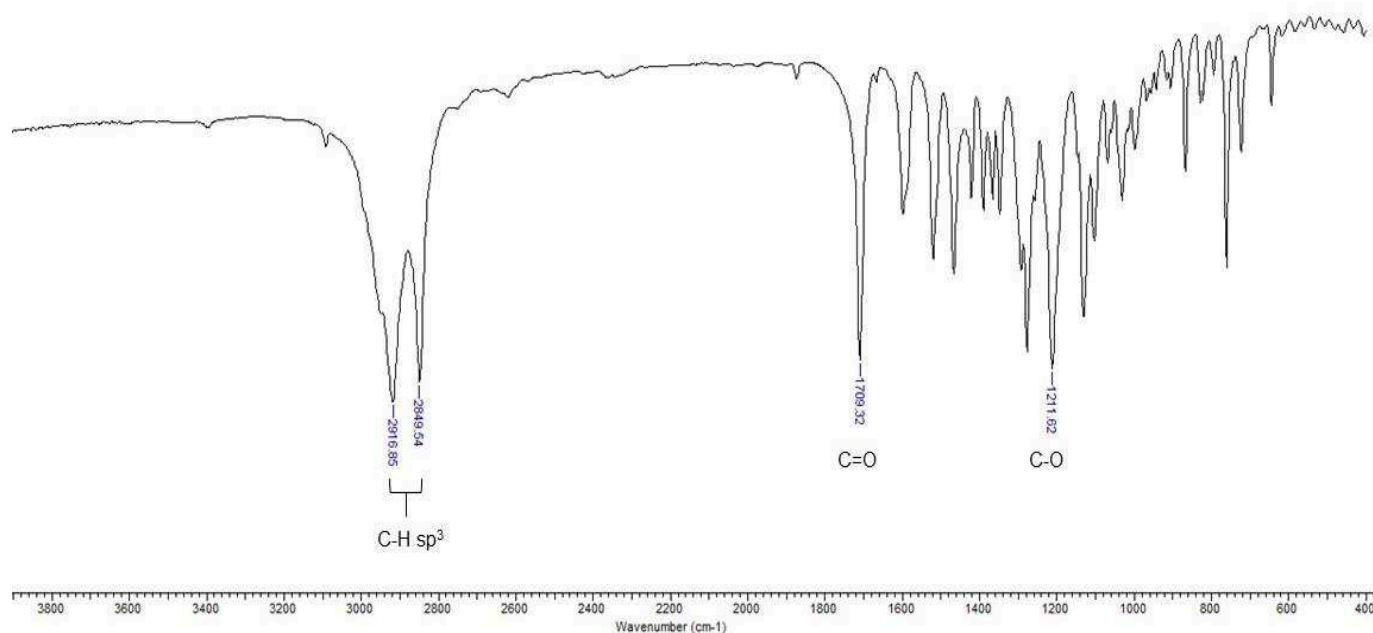
ANEXO A – Espectro de IV do ácido 4-dodeciloxibenzoico (**7a**) obtido em pastilha de KBr



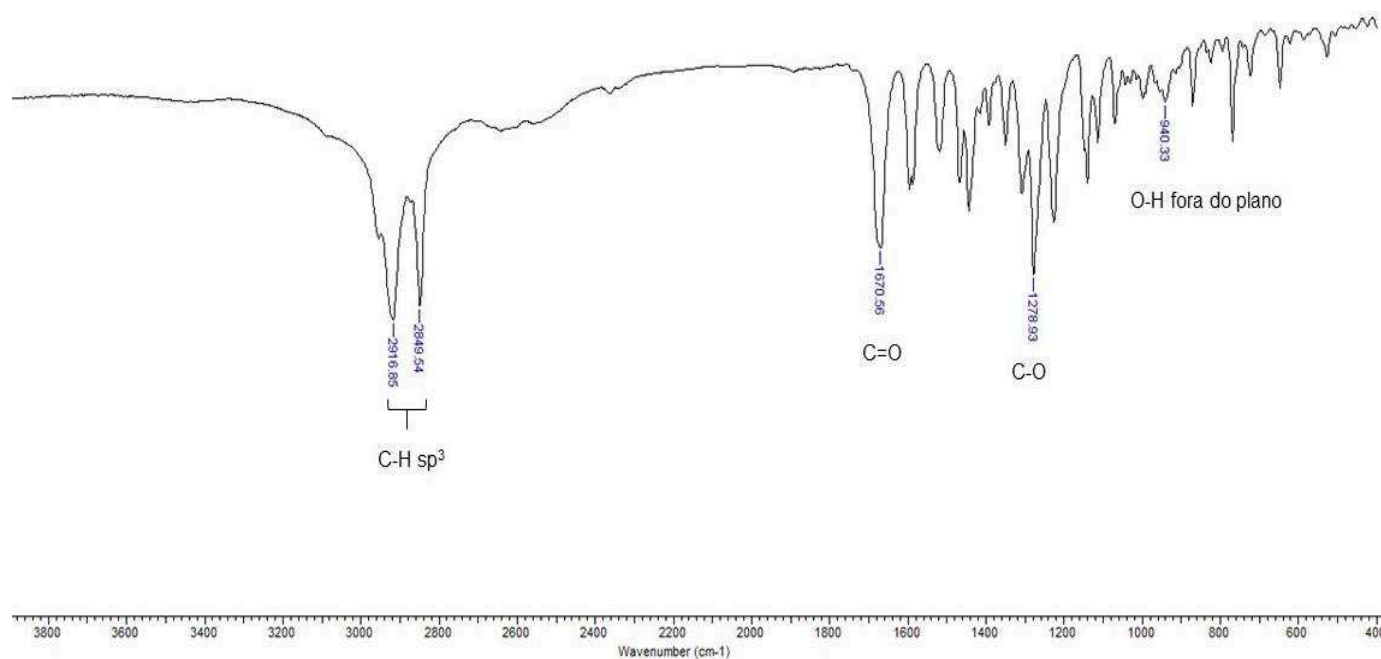
ANEXO B – Espectro de IV do 3,4-dihidroxibenzoato de etila (**9**) obtido em pastilha de KBr



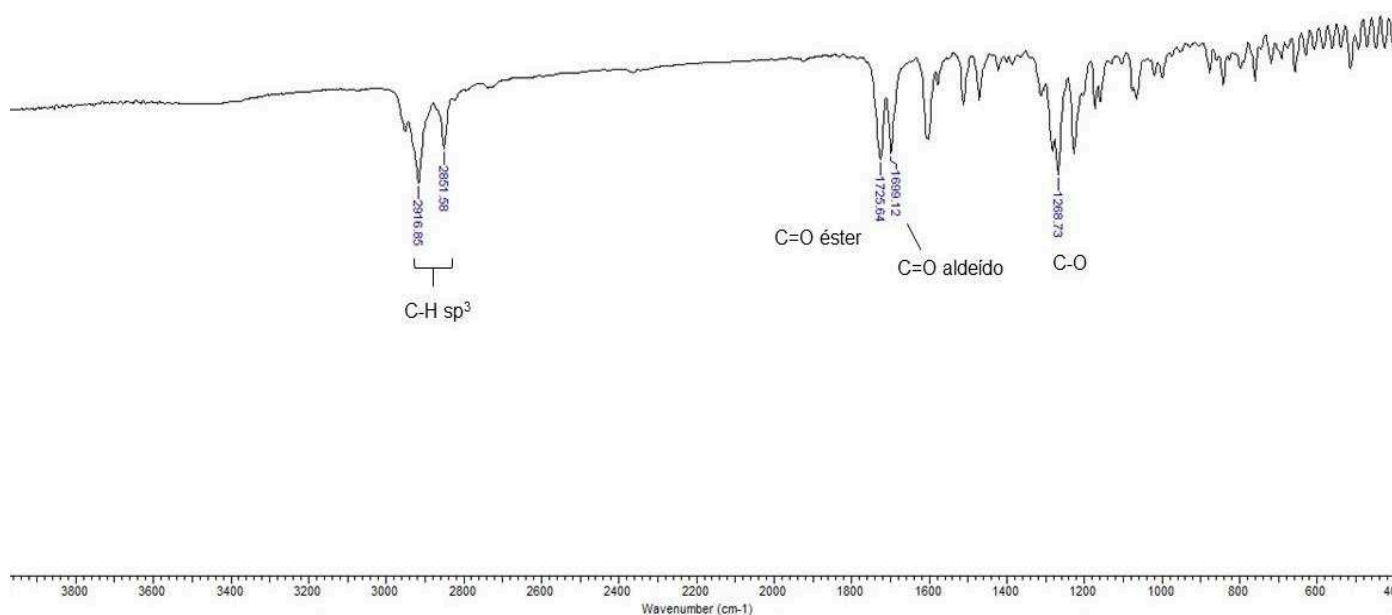
ANEXO C – Espectro de IV do 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoato de etila (**10**) obtido em pastilha de KBr



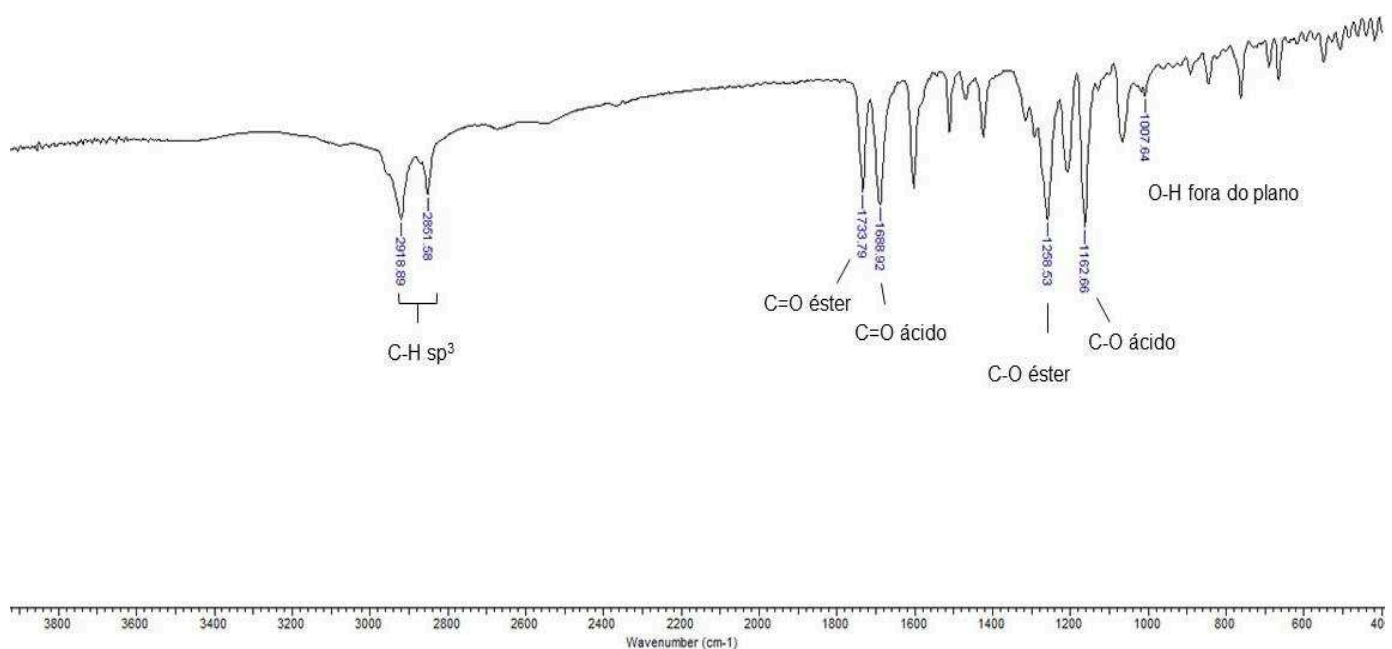
ANEXO D – Espectro de IV do ácido 3,4-*bis*(dodeciloxi)benzoico (**7b**) obtido em pastilha de KBr



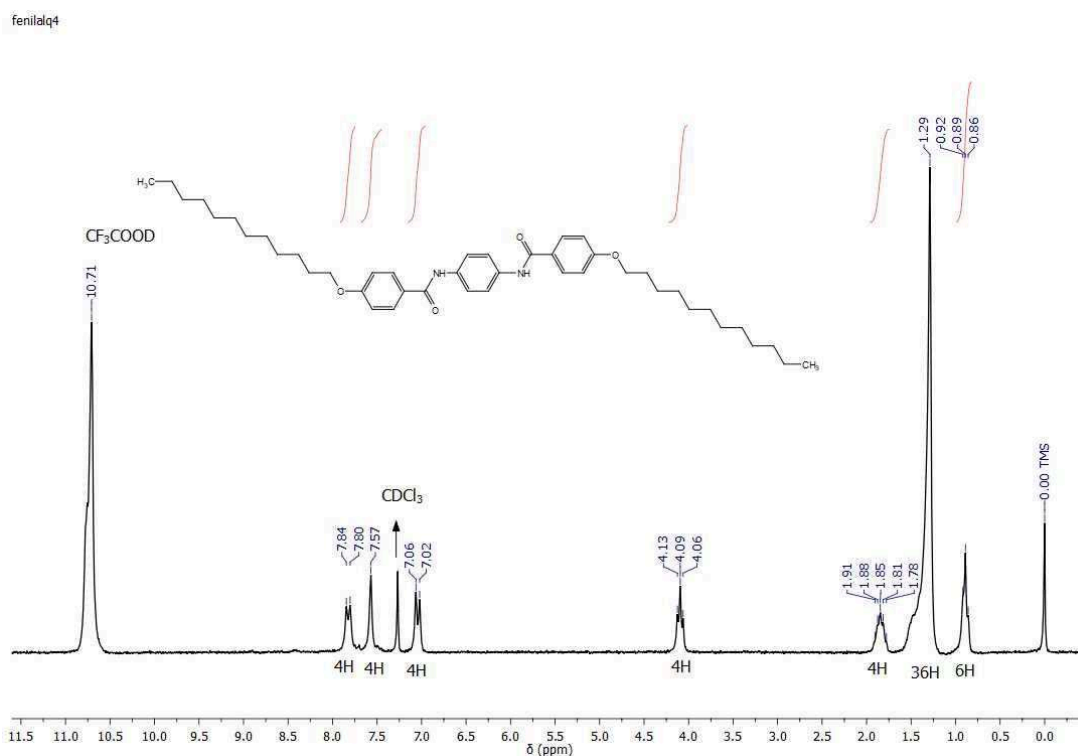
ANEXO E - Espectro de RMN-¹H do 4-(4-dodeciloibenzoiloxi)benzaléido (**12**) obtido em solução de CDCl₃, 200 MHz



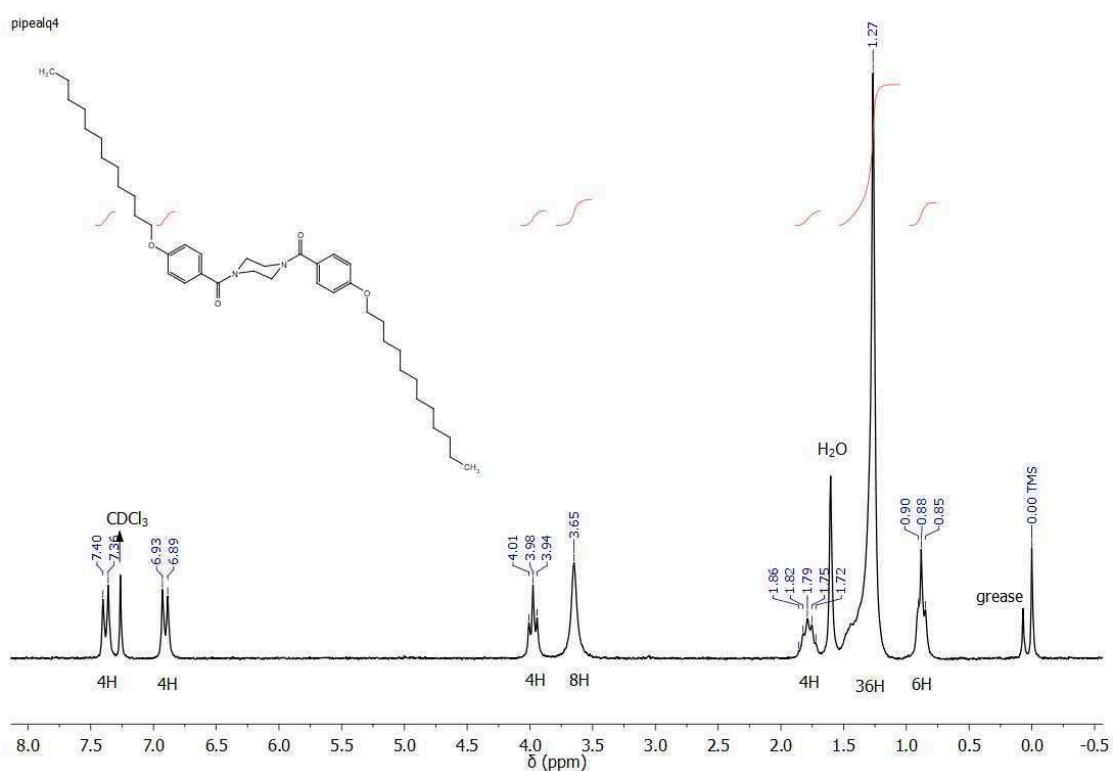
ANEXO F – Espectro de RMN-¹H do ácido 4-(4-dodeciloibenzoiloxi)benzoico (**7c**) obtido em solução de CDCl₃, 200 MHz



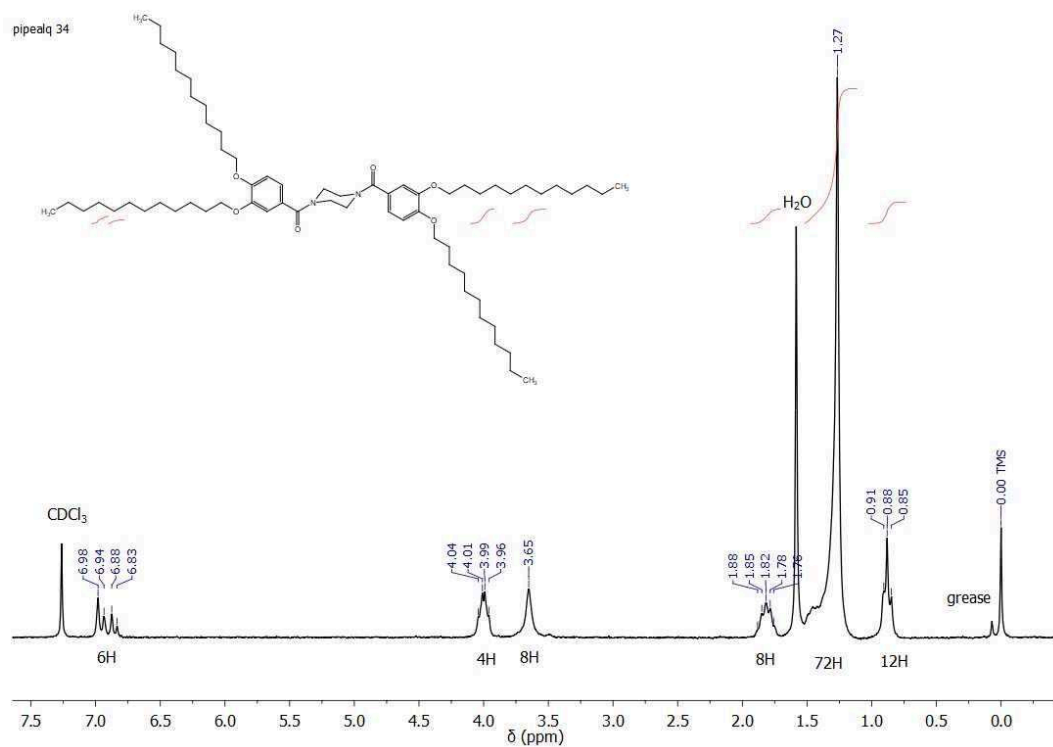
ANEXO G – Espectro de RMN- ^1H do *N,N'*-di(4-dodeciloxi)benzoil-1,4-diaminobenzeno (**13**) obtido em solução de $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOD}$, 200 MHz



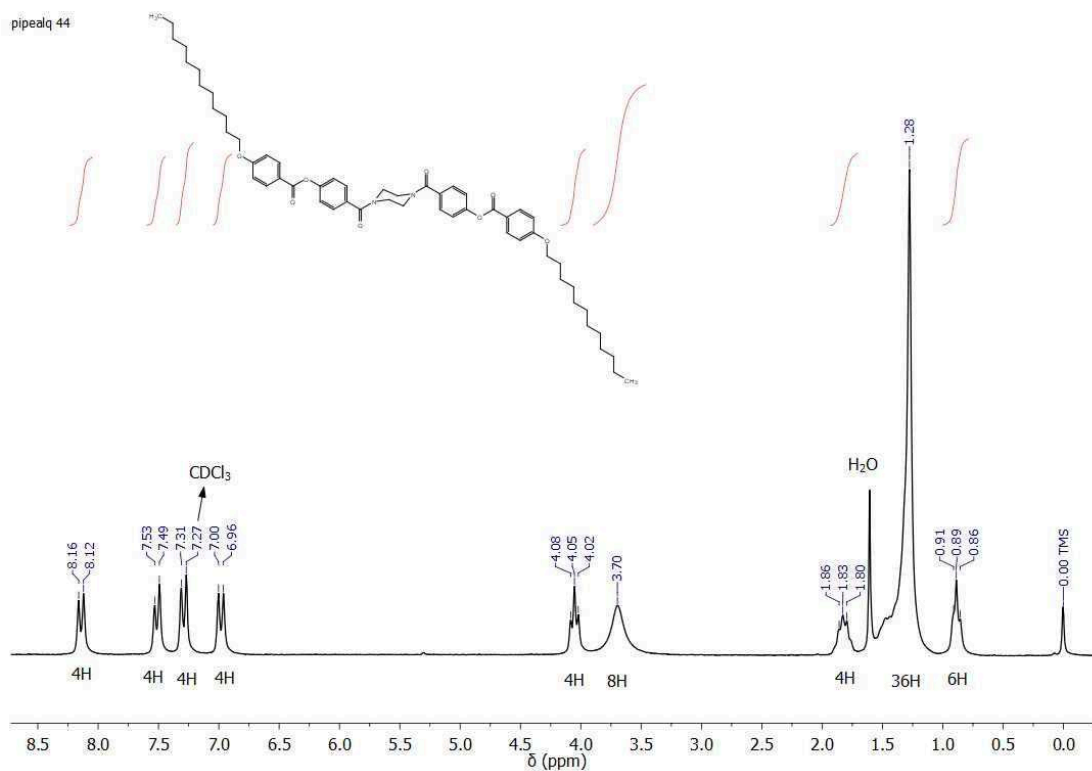
ANEXO H – Espectro de RMN- ^1H do *N,N'*-di(4-dodeciloxi)benzoilpiperazina (**14a**) obtido em solução de CDCl_3 , 200 MHz



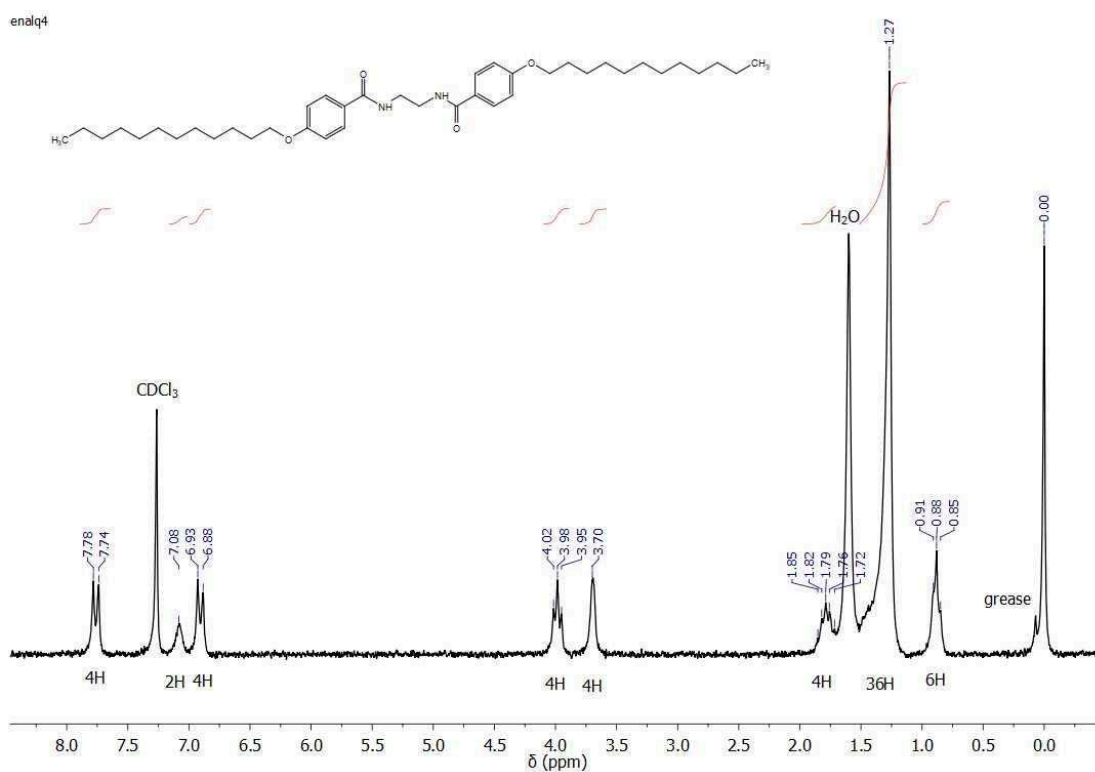
ANEXO I – Espectro de RMN- ^1H do *N,N'*-di[3,4-*bis*(dodeciloxi)]benzoilpiperazina (**14b**) obtido em solução de CDCl_3 , 200 MHz



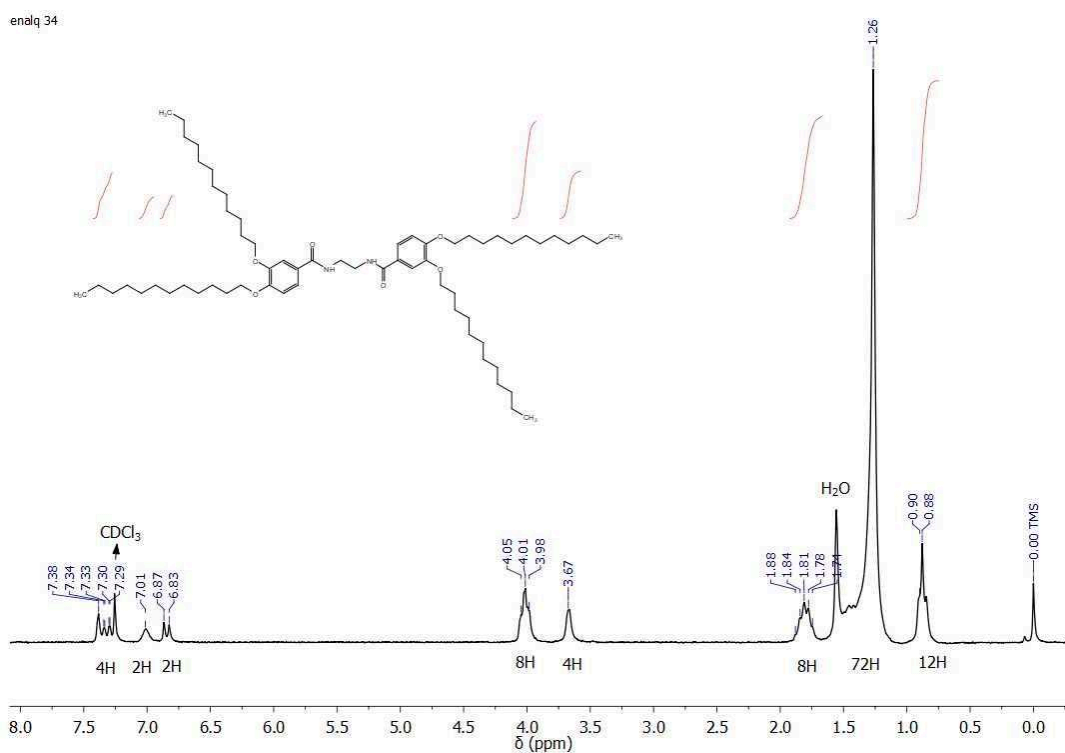
ANEXO J – Espectro de RMN- ^1H do *N,N'*-di[4-(4-dodeciloxi)benzoil]piperazina (**14c**) obtido em solução de CDCl_3 , 200 MHz



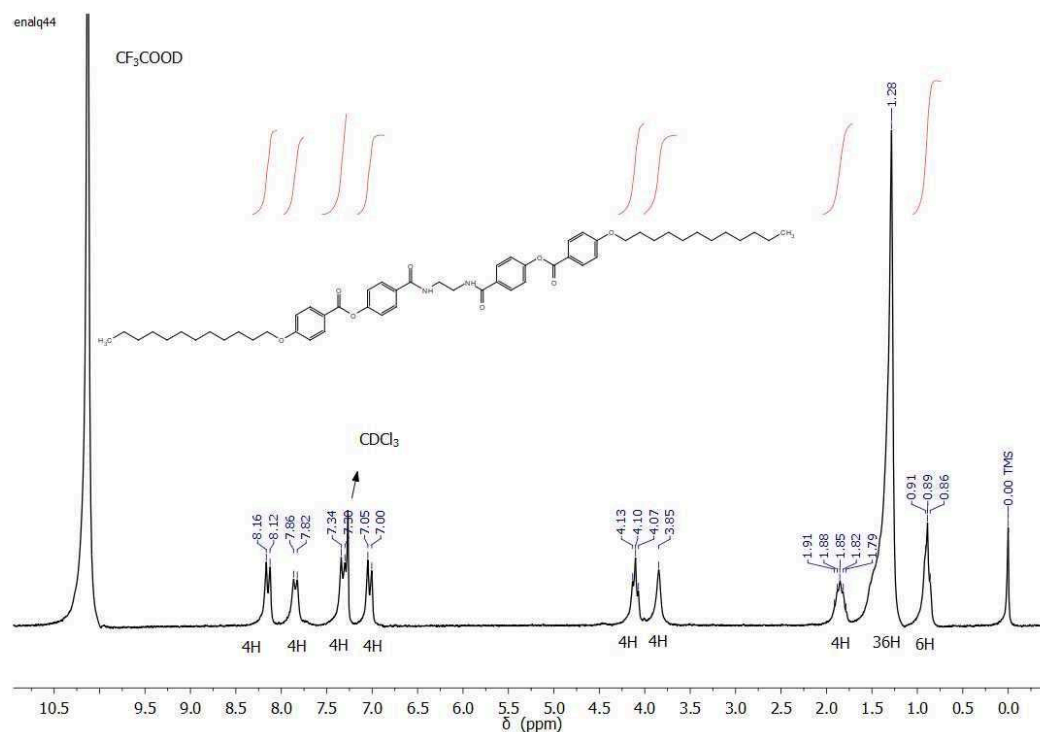
ANEXO K – Espectro de RMN-¹H do *N,N'*-di(4-dodeciloxi)benzoiletlenodiamina (**15a**) obtido em solução de CDCl₃, 200 MHz



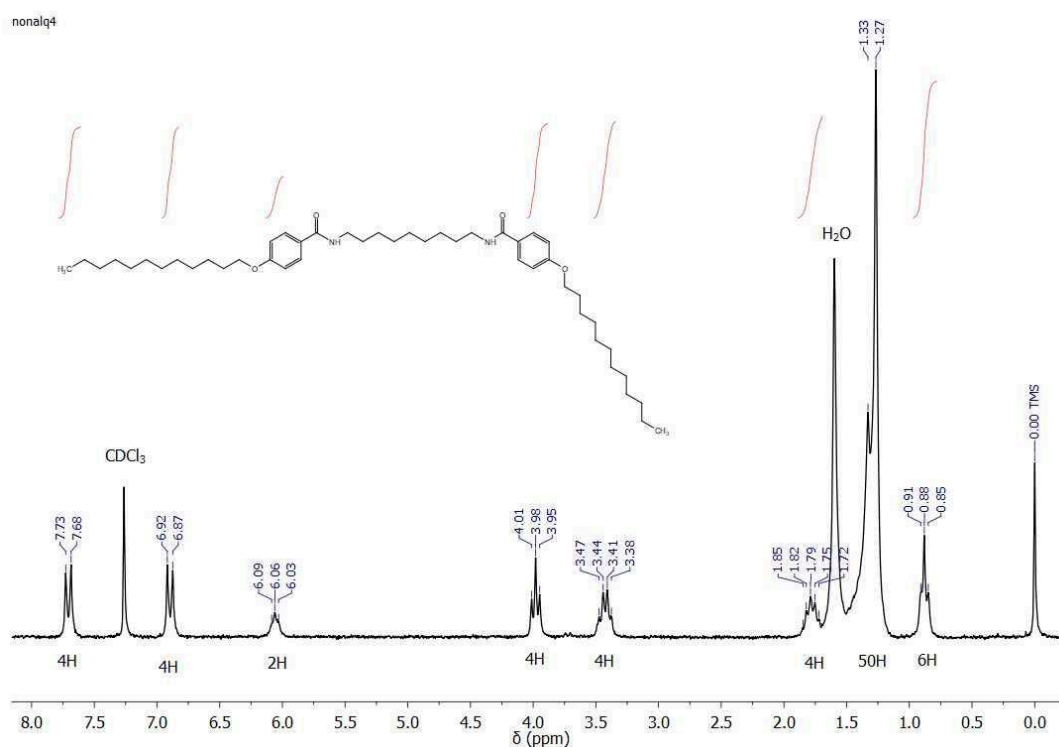
ANEXO L - Espectro de RMN-¹H do *N,N'*-di[3,4-bis(dodeciloxi)]benzoiletlenodiamina (**15b**) obtido em solução de CDCl₃, 200 MHz



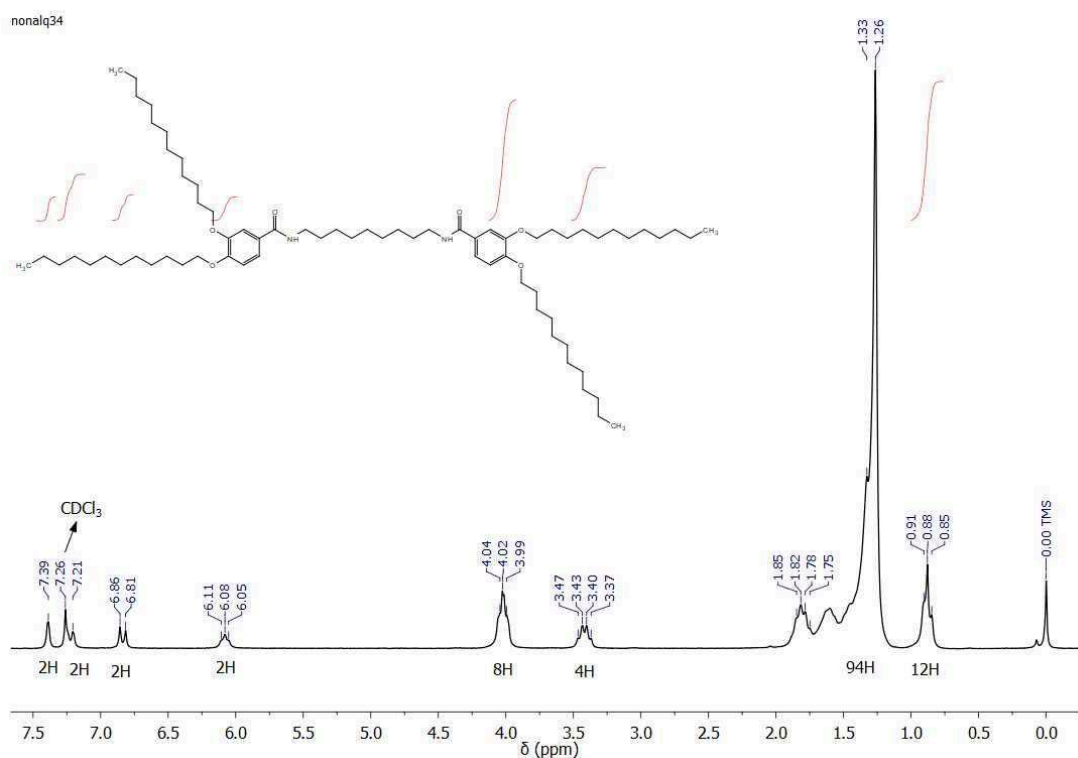
ANEXO M – Espectro de RMN-¹H do *N,N'*-di[4-(4-dodeciloxibenzoiloxi)]benzoiletenodiamina (**15c**) obtido em solução de CDCl₃ + CF₃COOD, 200 MHz



ANEXO N – Espectro de RMN-¹H do *N,N'*-di(4-dodeciloxi)benzoil-1,9-diaminononano (**16a**) obtido em solução de CDCl₃, 200 MHz



ANEXO O - Espectro de RMN- ^1H do *N,N'*-di[3,4-*bis*(dodeciloxi)]benzoil-1,9-diaminononano (**16b**) obtido em solução de CDCl_3 , 200 MHz



ANEXO P – Espectro de RMN- ^1H do *N,N'*-di[4-(4-dodeciloxi)benzoiloxi]benzoil-1,9-diaminononano (**16c**) obtido em solução de CDCl_3 , 200 MHz

